

Die optischen Eigenschaften von YH_x -Filmen
($0 \leq x \leq 3$) im Bereich der Phononenabsorption

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Martin Rode

aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. Joachim Schoenes
2. Referent: Prof. Dr. Andreas Hangleiter
eingereicht am: 16.03.2004
mündliche Prüfung am: 30.06.2004
Druckjahr: 2004

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- A.-M. Carsteanu, M. Rode, D. Zur, A. Borgschulte, H. Schröter und J. Schoenes: *Short-Range Ordering in β -YH_{2+ δ} and YD_{2+ δ} Thin Films Studied By Raman Spectroscopy*, Phys. Rev. B **69**, in Druck (2004).
- J. Schoenes, A. Borgschulte, A.-M. Carsteanu, H. Kiersey und M. Rode: *Structure and Bonding in YH_x As Derived From Elastic and Inelastic Light Scattering*, J. Alloys Comp. **356-357**, 211 (2003).
- M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob, C. Stellmach, U. Barkow und J. Schoenes: *Evidence for Ionic Bonding in YH_{3- δ}* , Phys. Rev. Lett. **87**, 235501 (2001).
- H. Kiersey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Raman Effect and Structure of YH₃ and YD₃ Thin Epitaxial Films*, Phys. Rev. B **63**, 134109 (2001).
- A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob und J. Schoenes: *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction experiments*, J. Appl. Phys **90**, 1147 (2001).

Tagungsbeiträge

- A.-M. Carsteanu, M. Rode, D. Zur, A. Borgschulte, H. Schröter und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on β -YH_{2+ δ} and β -YD_{2+ δ} Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **39**, 306 (2004).
- M. Rode, A.-M. Carsteanu, D. Zur und J. Schoenes: *Temperaturabhängigkeit der infrarot- und Raman-aktiven Phononen im System YH_{3- δ}* , Verhandl. der DPG (VI) **39**, 319 (2004).
- M. Rode, A.-M. Carsteanu, M. Marutzky, H. Schröter, A. Borgschulte, S. Weber, U. Barkow und J. Schoenes: *Wasserstoffordnung im System YH_x ($0 \leq x \leq 2,1$)*, Verhandl. der DPG (VI) **38**, 386 (2003).
- A.-M. Carsteanu, H. Kiersey, M. Rode, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on YH_x Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **37**, 288 (2002).

- M. Rode, C. Stellmach, H. Kierey, A. Borgschulte, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Optical Phonons of YH_3 and YD_3* , 7th TMR Workshop on „Switchable Metal-Hydride Films“, Braunschweig / Westerborg (2001).
- M. Rode, H. Kierey, A. Borgschulte, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Optische Phononen in den Systemen YH_3 und YD_3* , Verhandl. der DPG (VI) **36**, 319 (2001).
- A.-M. Carsteanu, H. Kierey, M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on Switchable Yttrium Hydride Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **36**, 307 (2001).
- M. Rode, H. Kierey, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Phononen im YH_x -System*, Verhandl. der DPG (VI) **35**, 446 (2000).
- H. Kierey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Crystal structure of thin YH_x and YD_x films investigated by Raman spectroscopy*, 6th TMR Workshop on „Switchable Metal-Hydride Films“, Ellecom, The Netherlands (2000).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theorie	11
2.1	Schaltbare Spiegel	11
2.1.1	Aufbau dünner YH_x -Filme	11
2.1.2	Phasenübergänge und kristallographische Eigenschaften von YH_x	13
2.1.3	H-Ordnungsphänomene im YH_x	16
2.1.4	Der Metall-Isolator-Übergang von der β - in die γ -Phase	17
2.2	Dielektrische Eigenschaften im Festkörper	22
2.2.1	Die optischen Konstanten	22
2.2.2	Die dielektrische Funktion	23
2.2.3	Analytische Linienformen	24
2.2.4	Phononenanregungen im Festkörper	27
2.3	Vielschichtmodell	35
2.3.1	Die Fresnelschen Formeln	35
2.3.2	Reflexion und Transmission an einfachen Dünnschichtsystemen	36
2.3.3	Transmission und Reflexion an Multischichtsystemen	38
2.4	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	41
2.4.1	Das Interferogramm	41
2.4.2	Berechnung des Spektrums	43
2.4.3	Die diskrete Fourier-Transformation	47
2.4.4	Phasenkorrektur	48
3	Experimentelles	51
3.1	Das FT-IR-Spektrometer	51
3.1.1	Aufbau des Spektrometers	51

3.1.2	Die Strahlungsquellen	53
3.1.3	Die Interferometerkammer	53
3.1.4	Die Probenkammer	54
3.1.5	Die Detektorkammer	56
3.2	Das Perkin Elmer 551S UV/VIS	58
3.2.1	Aufbau des Spektrometers	58
3.2.2	Die Hydrierzelle	60
3.3	Probenaufbau und Herstellung	62
3.3.1	Generelles Probenwachstum	62
3.3.2	Wasserstoffbeladung <i>in-situ</i>	62
3.3.3	Wasserstoffbeladung <i>ex-situ</i>	62
4	Messung und Diskussion	65
4.1	Dünne Yttriumfilme mit kleiner Wasserstoffkonzentration	65
4.1.1	Optische Spektroskopie an <i>in-situ</i> YH_x -Filmen	65
4.1.2	Y-Filme	67
4.1.3	Oxidationsverhalten	76
4.1.4	α^* - YH_x -Phase	77
4.2	Die β - YH_x -Phase	86
4.2.1	Röntgen-Beugung	86
4.2.2	Konzentrationsabhängigkeit	87
4.2.3	Temperaturabhängigkeit	94
4.3	Der Metall-Isolator-Übergang von YH_2 nach YH_3	104
4.3.1	Widerstandsmessungen beim ersten Beladevorgang	104
4.3.2	Der optische Übergang von der β - in die γ -Phase im Infrarot	106
4.4	Die γ -Phase des YH_3	109
4.4.1	Reflexionsverhalten im IR	109
4.4.2	Substrate für Transmissionsmessungen	110
4.4.3	Transmission im IR	112
4.4.4	Der optische Einfluß der Pd-Deckschicht	114
4.4.5	Der sichtbare und nahe ultraviolette Spektralbereich	119
4.4.6	Bestimmung der Phononenenergien	124
4.4.7	Der Isotopeneffekt	129

4.4.8	Bestimmung des Ladungstransfers	132
4.4.9	Kristallographie	135
4.4.10	Temperaturaufgelöste Messungen	136
5	Zusammenfassung	145
A	Das Gaußsystem	149
B	Meßparameter	151
	Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen	161
	Danksagung	163
	Lebenslauf	165

Kapitel 1

Einleitung

Durch den Einbau von Wasserstoff (H) können sich die physikalischen Eigenschaften eines Metalls ändern. Palladium (Pd) wird z.B. durch die Aufnahme von H supraleitend [1], wohingegen das Seltene Erd Lanthan (La) bei der Hydridbildung seine supraleitenden Eigenschaften verliert [1]. Stattdessen wird La diamagnetisch und isolierend [2, 3]. Letzteres ist Folge eines Metall-Isolator-Übergangs, der auch bei anderen trivalenten Lanthanoiden und dem Yttrium (Y) gefunden wurde. Schon in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts fanden daher intensive Untersuchungen an diesen Hydriden statt, die allerdings auf Volumeneigenschaften beschränkt waren. Durch die massive Ausdehnung der Gitterkonstanten mit dem Einbau des H und die somit entstehenden Spannungen zerfallen die Volumenproben oberhalb einer bestimmten H-Konzentration zu Pulver.

Neue Impulse erhielt die Forschung an Seltenen Erdhydriden im Jahr 1996 mit der Entdeckung von J. N. HUIBERTS *et al.* [4, 5], daß dünne Y- und La-Filme sich auch bei hoher H-Konzentration hydrieren lassen und dabei stabil auf dem Substrat erhalten bleiben. Wesentlich mehr Aufsehen erregte allerdings die Reversibilität des Metall-Isolator-Übergangs. Sowohl Y als auch La befinden sich als Dihydrid in ihrer stabilen Phase. Da der Metall-Isolator-Übergang erst in der Nähe des Trihydrids auftritt, ist es so möglich, durch H-Zu- und -Abfuhr zwischen beiden Phasen technisch relativ einfach hin- und herzuschalten. Diese Eigenschaft hat dann auch letztendlich den Namen Schaltbarer Spiegel geprägt. Vom anwendungsbezogenen Standpunkt aus gesehen ergeben sich somit Möglichkeiten diese Systeme als „intelligente“ Fensterscheiben, und somit als Alternative zu anderen elektro- und thermochromen Materialien [6, 7], oder z.B. in Displays für Computermonitore [8] zu verwenden. Entscheidend vom physikalischen Standpunkt aus gesehen ist aber der Mechanismus des Metall-Isolator-Übergangs. Älteren Bandstrukturechnungen zufolge sollten beide Trihydride Metalle bleiben. Die neuen physikalischen Erkenntnisse führten zu einer Vielzahl neuer Theorien, die sich letztendlich in zwei Grundvorstellungen klassifizieren lassen [9]. Die entscheidenden Fragen dabei sind, ob es zu einer Bildung von negativ geladenem Wasserstoff (H^-) kommt und wenn ja, ob zwischen den beiden Elektronen eine starke oder schwache Korrelation besteht.

Optische Untersuchungen können einen sehr wertvollen experimentellen Beitrag zu diesen Fragestellungen liefern. Das Einstrahlen von elektromagnetischen Wellen in Form von Licht kann in einem Festkörper zu Anregungen unterschiedlichster Art führen. Insbesondere im Infrarot können neben elektronischen auch Anregungen von Gitterschwingungen auftreten. Die Analyse dieser Schwingungen gibt Auskunft über das Bindungsverhalten der Atome und somit letztendlich über die Frage der Existenz von H^- . Die Untersuchung der elektronischen Übergänge läßt

sich mit den verschiedenen theoretischen Modellen vergleichen und liefert somit Hinweise auf die Gültigkeit des jeweiligen Modells. Neben den Fragestellungen des Metall-Isolator-Übergangs vom Di- zum Trihydrid treten auch schon bei kleineren H-Konzentrationen interessante physikalische Effekte auf. Hier seien speziell bestimmte Ordnungsprozesse des H im Y-Gitter genannt, die zuvor in Widerstands- [10] und Neutronenstreuungs-Experimenten [11] beobachtet wurden. Auch hier hilft die Auswertung der optischen Spektren bei der Überprüfung der theoretischen Annahmen.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist somit die Dokumentation und Analyse von dünnen Y-Filmen mit unterschiedlicher H-Konzentration anhand optischer Spektren. In Kapitel 2 wird zum einen eine Übersicht über den Forschungsstand von Schaltbaren Spiegeln auf YH_x -Basis, zum anderen ein kurzer Einblick in die allgemeine Theorie der optischen Eigenschaften von dünnen Festkörperfilmen gegeben. Schließlich wird speziell auf das für den Infrarotbereich so wichtige Meßverfahren der Fourier-Transformations-Spektroskopie eingegangen. Diese zeichnet sich insbesondere durch ihre hohe Meßgeschwindigkeit aus, die bei den dynamischen Prozessen des Schaltvorgangs notwendig ist. Kapitel 3 geht auf den Aufbau der vorwiegend in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer für den infraroten sowie den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ein. Um den Ansprüchen einer aussagekräftigen optischen Analyse gerecht zu werden, wurden zwei verschiedene Arten von YH_x -Filmen entwickelt. Der jeweilige Probenaufbau und die unterschiedliche Herstellung dieser YH_x -Filme wird in diesem Kapitel ebenfalls beschrieben. Kapitel 4 erläutert die Meßergebnisse der Filme, wobei auf die jeweiligen Besonderheiten in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration eingegangen wird. Der erste Teil von Kapitel 4 geht in erster Linie auf die Oxidations- und Hydratationseigenschaften von Y- bzw. YH_x -Filmen mit kleinerem $x \leq 0,245$ ein. Des weiteren werden Ordnungsphänomene bei der Platzbesetzung des H im Y-Gitter behandelt. Im zweiten Teil von Kapitel 4 werden die Ordnungsphänomene des Dihydrids diskutiert. Der dritte Teil geht auf die optischen Eigenschaften des Metall-Isolator-Übergang vom Di- zum Trihydrid ein. Im vierten Teil von Kapitel 4 werden unterschiedliche Phänomene des Trihydrids untersucht.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Schaltbare Spiegel

Dünne Metallfilme, die unter einem äußeren Einfluß ihren elektrisch leitenden, sowie optisch gut reflektierenden Zustand reversibel in einen elektrisch isolierenden bzw. optisch transparenten Zustand verändern können, werden als Schaltbare Spiegel bezeichnet. Einige elektropositive Metalle, wie die Seltenen Erden und Y zeigen durch die Zugabe von H ein solches Verhalten. Die Theorie dieses Metall-Isolator-Übergangs am System YH_x ist heute noch keinesfalls vollständig geklärt. Der folgende Abschnitt soll daher einen Überblick über den derzeitigen allgemeinen Forschungsstand dieses Systems vermitteln.

2.1.1 Aufbau dünner YH_x -Filme

Typische Schaltbare Spiegel, wie sie im Dünnschichtverfahren hergestellt werden, bestehen in der Regel aus einem 100 - 500 nm dicken Metallfilm, der auf einem isolierenden, durchsichtigen Substrat aufgebracht wird und mit einer wenige Nanometer dicken Pd-Schicht abgedeckt wird. Der schematische Aufbau eines Schaltbaren Spiegels ist in Abb. 2.1 a) dargestellt.

Als Substrate kommen für gewöhnlich Ionenkristalle, wie z.B. CaF_2 und BaF_2 , oder heteropolare kovalente Verbindungen, wie z.B. Quarzglas, in Frage. Diese besitzen zum einen die gewünschte Transparenz im sichtbaren Spektralbereich, liefern zum anderen aber auch eine hinreichend gute

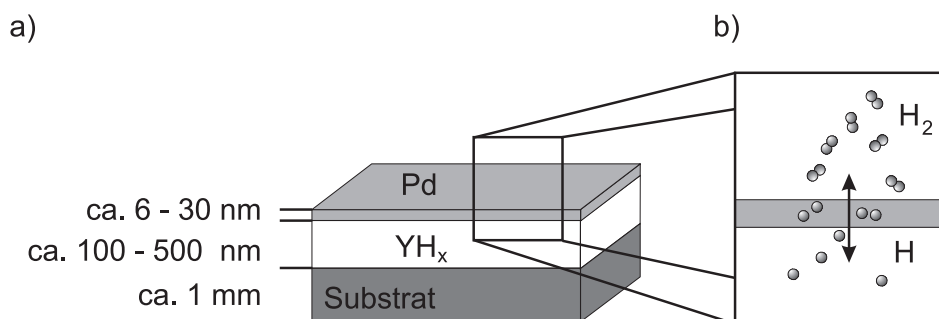


Abbildung 2.1: a) Schematischer Aufbau eines Schaltbaren Spiegels auf Y-Basis. b) Katalytische Wirkung des Pd.

Adhäsion der Metallhydridschicht auf dem Substrat. Diese ist notwendig, um die Verspannungen, die infolge der ca. 15% Volumenänderung [12] durch die Wasserstoffaufnahme im Metallfilm entstehen, abzubauen. Andernfalls kann es passieren, daß der Film aufreißt und sich vom Substrat löst. Eine sehr gute Kristallinität zeigen Y-Filme, wenn sie auf Wolfram [13] oder Niob [14, 15, 16] aufgewachsen sind. Für optische Untersuchungen sind diese Substrate allerdings aufgrund ihrer metallischen Eigenschaften nicht geeignet. Um die optischen Eigenschaften im infraroten Spektralbereich zu untersuchen, wurden als Substrate auch halbleitende Materialien wie Silizium (Si) oder Gallium-Arsenid (GaAs) verwendet.

Die dünne Pd-Schicht bewirkt einerseits eine Katalyse des Wasserstoffs und schützt andererseits den reaktiven Metallfilm vor Umwelteinflüssen, d.h. in erster Linie vor der Oxidation mit Sauerstoff. Alternativ kann auch eine Platin-Schicht verwendet werden. Die katalytische Eigenschaft ist in Abb. 2.1 b) dargestellt: Die H_2 -Moleküle werden in einzelne Atome zerlegt und können somit vom Y absorbiert werden. Zwar sind Y und die Seltenen Erden durchaus in der Lage, von selbst H zu absorbieren, allerdings steht die Hydrierung unter Normalbedingungen in Konkurrenz mit der Oxidation. In erster Linie bedeutet dies die Bildung von Y_2O_3 . Dabei reichen schon kleinste Sauerstoffverunreinigungen im Y aus, um die Absorption von H zu verhindern. Die direkte Herstellung von YH_x -Filmen ohne ein nachträgliches Beladen der Y-Filme durch die Pd-Schutzschicht ist daher bisher nur im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) gelungen [17]. Die Oxidationseigenschaften der Seltenen Erden untereinander und im Vergleich mit dem Y sind dabei durchaus unterschiedlich. Während z.B. Europiumfilme sehr schnell vollständig oxidieren [18], bildet sich beim Y nur eine dünne Oxidhaut in der Größenordnung von wenigen Nanometern Dicke [19]. Diese passivierende Schutzschicht hat allerdings auch den positiven Nebeneffekt, daß so Untersuchungen unter Normalbedingungen an YH_x -Filmen mit fester Wasserstoffkonzentration möglich sind, da zwar kein Wasserstoff mehr vom Film absorbiert, aber auch nicht mehr abgegeben werden kann.

Um einen Y-Film mit H zu beladen, existieren verschiedene Verfahren. Die gebräuchlichste Methode ist die Beladung aus der Gasphase. Der Film wird dazu bei Raumtemperatur einer Wasserstoffumgebung bei Drücken zwischen 20 mbar bis 1 bar ausgesetzt. Ein anderes Verfahren ist die elektrochemische Beladung [20]. Hier diffundieren Wasserstoffionen aus einer elektrolytischen Lösung in die Probe. Dies wird durch das Anlegen einer kleinen Spannung erreicht, so daß die Probe die Funktion einer Elektrode hat. Die Beladungsdauer der Proben ist unabhängig vom Verfahren von verschiedenen Größen wie Kristallinität, Y-Filmdicke, sowie Dicke der Pd-Schicht abhängig [18, 20]. Speziell bei letzterem spielen Cluster- und Legierungsbildungen eine entscheidende Rolle [18].

Der Schaltvorgang vom Metall zum Isolator findet für Y beim Übergang von der Dihydrid- (YH_2) in die Trihydridphase (YH_3) statt. Um einen geschalteten YH_3 -Film wieder in seine metallische Phase zurückzuschalten, d.h. um ihn zu entladen, reicht es aus, ihn für einige Zeit der Umgebungsluft auszusetzen. Die stabile Phase des YH_x liegt unter Normalbedingungen bei ca. $x = 2$. Dies hängt damit zusammen, daß der H-Partialdruck für YH_2 ca. 10^{-5} mbar und der für YH_3 ca. 100 mbar beträgt [21]. Da die Umgebungsluft einen H-Partialdruck von ca. 10^{-2} mbar besitzt, ist demnach YH_2 die Phase, in die das Trihydrid bei Lagerung an Luft zurückkehrt. Der Vorgang läßt sich durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigen. Ein vollständiges Entladen in die reine Y-Phase wird erst oberhalb einer Temperatur von 600 °C beobachtet [22].

2.1.2 Phasenübergänge und kristallographische Eigenschaften von YH_x

Durch die Variation der Wasserstoffkonzentration x im System YH_x werden bei Raumtemperatur drei stabile Phasen erreicht [23, 26]. Diese sind in Abb. 2.2 als α^* , β und γ -Phase gekennzeichnet. Zwischen den stabilen gibt es noch zwei Koexistenzphasen, die $\alpha^* + \beta$ - sowie die $\beta + \gamma$ -Phase.

Die angegebenen Grenzen von x , die die einzelnen Phasenübergänge kennzeichnen, können durchaus in einem gewissen Rahmen variieren. So können z.B. Verunreinigungen die Wasserstoffplätze blockieren, was sich in Abweichungen von der idealen Stöchiometrie äußert [23]. Oberhalb von $T = 400 - 460$ K, T ist dabei abhängig von x , geht die α^* -Phase in die sogenannte α -Phase über (in Abb. 2.2 nicht dargestellt) [24]. Da die Bezeichnung der jeweiligen Phasen zum Teil mit Änderungen der Kristallstruktur, Ordnungsphänomenen des Wasserstoffs, sowie den optischen und elektronischen Eigenschaften verknüpft ist, soll darauf im Folgenden genauer eingegangen werden.

Reines Yttrium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (*hexagonal close-packed structure*, hcp), was der Raumgruppe $P6_3\text{mmc}$ (intern. Tab.: Nr. 194) entspricht [25]. Dies ist in Abb. 2.3 a) dargestellt.

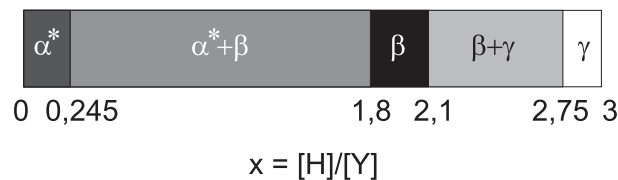


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von YH_x bei Raumtemperatur [23, 26].

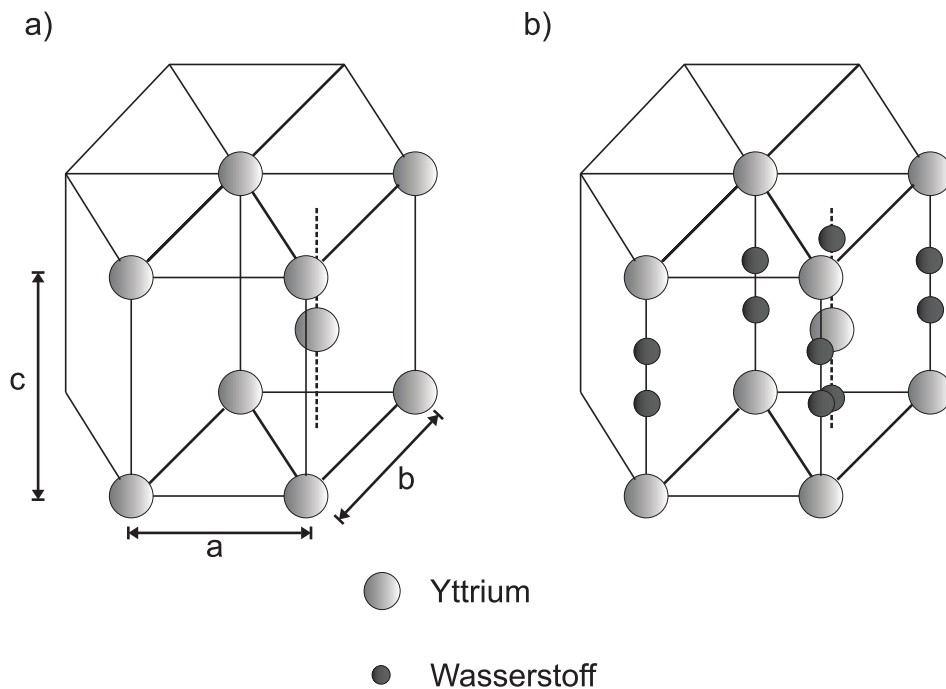


Abbildung 2.3: Wasserstoffplatzbesetzung in der hexagonalen α^* -Phase. a) Reines Yttrium. b) Innerhalb der Konzentrationen $0 < x \leq 0,245$ findet ein Auffüllen der Tetraeder-Plätze statt.

Röntgenbeugungsmessungen haben gezeigt, daß bei Raumtemperatur H bis zu einer Konzentration $x \approx 0,245$ in Y löslich ist [27]. In Neutronenstreuungs-Experimenten [28, 29], sowie bei der Messung der kernmagnetischen Resonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) [30] wurde beobachtet, daß die H-Atome die Tetraeder-Zwischengitterplätze (T) des Y einnehmen (Abb. 2.3 b)). Verschiedene Betrachtungen der Gesamtenergie (*total energy*) [31, 32], die mit Hilfe der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA) berechnet wurden, bestätigten die günstigere Energielage dieser Plätze im Vergleich zu den ebenfalls möglichen Oktaederplätzen (O) (s. auch Abb. 2.5). Die Gitterkonstanten von $\text{YH}_{0,08}$ -Einkristallen betragen $a = 3,650 \text{ \AA}$ und $c = 5,737 \text{ \AA}$ [33, 34]. Sie sind bei Filmen auf CaF_2 leicht erhöht ($a = 3,657 \text{ \AA}$ und $c = 5,759 \text{ \AA}$) [34]. Mit zunehmender H-Konzentration vergrößern sich die Gitterparameter in der α^* -Phase ($\text{YH}_{0,19}$: $a = 3,664 \text{ \AA}$, $c = 5,790 \text{ \AA}$) [34].

Bei einer weiteren Aufnahme von H für Konzentrationen $0,245 \leq x \leq 1,8$ findet mit weiterer Besetzung der T-Plätze ein Wechsel in die kubisch-flächenzentrierte (*face centered cubic*, fcc) CaF_2 -Struktur statt (Raumgruppe: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, intern. Tab.: Nr. 225). Dieses Koexistenzgebiet wird der $\alpha^* + \beta$ -Mischphase zugeordnet. Im Bereich $1,8 \leq x \leq 2,1$ liegt das YH_x nur noch in kubischer Struktur vor. Dies ist in Abb. 2.4 dargestellt. Auch hier findet unter Normalbedingungen bis zu $x = 2,0$ keine Besetzung der O-Plätze statt, diese werden erst oberhalb von $x = 2,0$ aufgefüllt [35]. Die Gitterkonstante des YH_2 wird in der Literatur mit Werten von $5,204 \text{ \AA} \leq a \leq 5,206 \text{ \AA}$ angegeben [36, 37].

Oberhalb von $x = 2,1$ findet eine erneute Strukturumwandlung statt. In der $\beta + \gamma$ -Mischphase koexistiert das YH_x in der kubischen und in einer hexagonalen Struktur. Ab $x \approx 2,75$ liegt es nur noch in einer hexagonalen Struktur vor. Die Gitterkonstanten betragen $a = 6,349 \text{ \AA}$ und $c = 6,601 \text{ \AA}$ [38]. Eine vereinfachte Darstellung zeigt Abb. 2.5. Die Raumgruppe der Kristallstruktur des YH_3 ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Erste Röntgenbeugungs-Messungen [39, 40] deuteten zunächst auf die hcp-Struktur ($\text{P6}_3\text{mmc}$) des Y hin. Neutronenstreuungsexperimente an dem

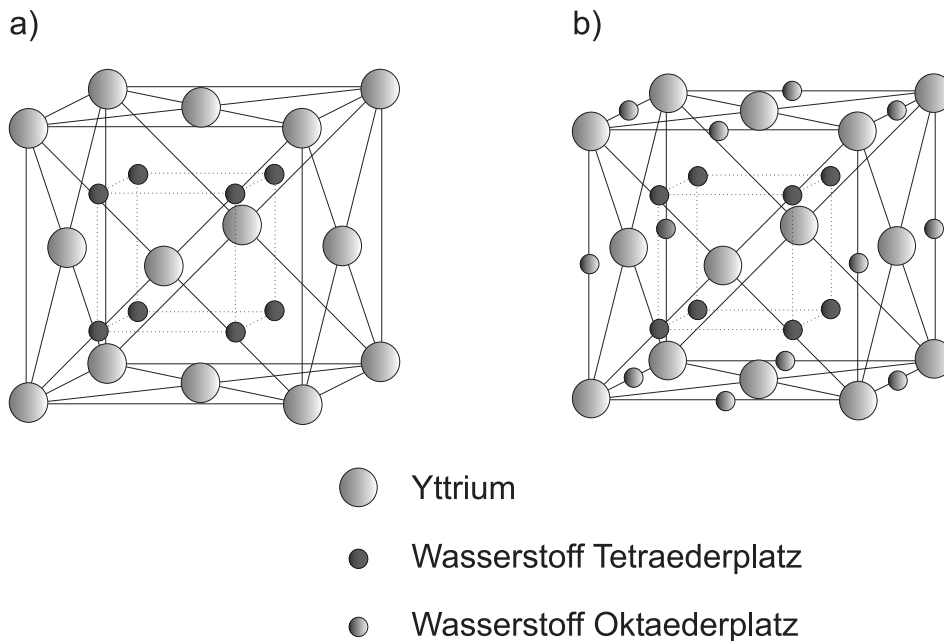
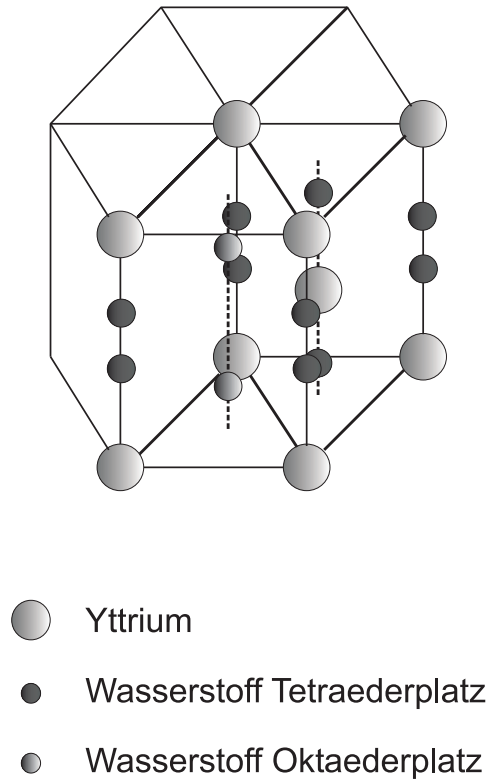


Abbildung 2.4: H-Platzbesetzung in der kubischen β -Phase. a) Bis zu einer Konzentration $x = 2,0$ werden nur die T-Plätze mit H-Atomen besetzt. b) Innerhalb der Konzentrationen $2,0 \leq x \leq 2,1$ findet ein Auffüllen der Oktaederplätze statt.

Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung der γ -Phase als $P6_3mmc$ -Struktur.

des YH_3 strukturell gleichwertigem YD_3 zeigen jedoch, daß es Abweichungen in der Besetzung der Zwischengitterplätze des Deuteriums von den hochsymmetrischen Positionen der T- und O-Zwischenplätze der $P6_3mmc$ -Struktur gibt [41, 42]. Anhand der Messungen wurde zunächst die HoD_3 -Struktur mit der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ (intern. Tab.: Nr. 165) favorisiert. Die Einheitszelle dieser Struktur ist dreimal größer als bei der $P6_3mmc$ -Struktur mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ausdehnung in der ab -Ebene. Die H-Atome auf den T-Plätzen werden leicht gestört und verschieben sich von ihren hochsymmetrischen Positionen in ab -Richtung, d.h. innerhalb der T-Ebene [41, 42]. Die Atome auf den O-Plätzen werden auf neue Positionen in, ober- und unterhalb der Metallebene des Yttriums auf sogenannte M-Plätze verschoben [41, 42]. Daraus ergibt sich in Betrachtung der D- bzw. H-Atome senkrecht zur c -Achse ein wellenähnliches Muster (s. Abb. 2.6 a)).

In der Neutronenstreuung schwer zu unterscheiden von der $P\bar{3}c1$ - ist die $P6_3cm$ -Struktur (intern. Tab.: Nr. 185) [38]. Beide Strukturen besitzen fast die gleiche Symmetrie und unterscheiden sich nur durch leichte Verschiebungen der M-Plätze (s. Abb. 2.6 b)). Zusätzlich kann es bei der Herstellung von YH_3 -Filmen zu Zwillingsbildungen (*twinning*) kommen, d.h. bei einigen Domänen weist der Vektor der c -Achse in die Filmebene hinein und bei anderen aus ihr heraus. Die gewinnnte $P\bar{3}c1$ -Struktur ist in der Neutronenstreuung aber identisch der $P6_3cm$ -Struktur. Raman-[43, 44] und Deuteronen-NMR-Experimente [45] an YH_3 und YD_3 sind alternative Verfahren zur Strukturbestimmung. Beide befürworten die $P6_3cm$ -Struktur.

Aus theoretischen Betrachtungen sind auch noch die $P3$ - (intern. Tab.: Nr. 143) [46] und die $P6_3$ -Struktur (int. Tab.: Nr. 173) [47] vorgeschlagen worden. Beide Strukturen weisen einen noch höheren Symmetriebruch bzgl. der $P6_3mmc$ -Struktur auf als die $P\bar{3}c1$ - und die $P6_3cm$ -Struktur. Hier treten leichte Verschiebungen der O- sowie der T-Plätze auf (s. Abb. 2.6 c)). Die Annahme der $P3$ -Struktur konnte durch Neutronenstreuungs-Experimente widerlegt werden [48, 49]. Die

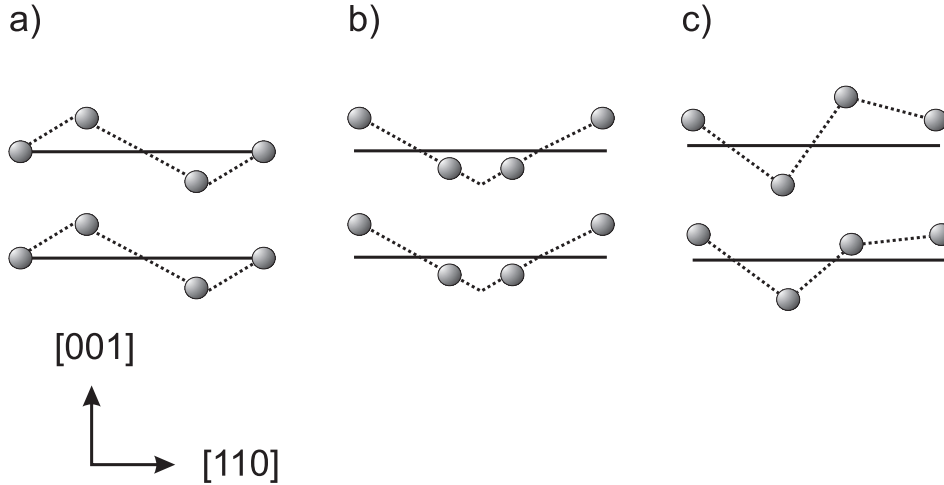


Abbildung 2.6: Wellenähnliche Anordnung des H auf den M-Plätzen für Strukturen mit a) $P\bar{3}c1$ -, b) $P6_3cm$ -, c) $P3$ -Symmetrie. Die Y-Atomenebene ist durch die horizontalen Striche gekennzeichnet. Der wellenförmige Verlauf der Auslenkung wird durch die gestrichelten Linien dargestellt.

Gültigkeit der $P6_3$ -Struktur ist derzeit weder nachgewiesen noch widerlegt worden. In gemessenen Raman-Spektren ist sie nicht von der $P6_3cm$ -Struktur zu unterscheiden [43].

2.1.3 H-Ordnungsphänomene im YH_x

Mit Hilfe von Neutronenstreuungs-Experimenten konnten neben den strukturellen Phasenübergängen H-Ordnungsphänomene im α^* - YH_x [29, 50, 51] und im β - YH_x [52, 53] für $x > 2,0$ beobachtet werden. Diese treten u.a. als Anomalien im Widerstandsverhalten auf [10, 24, 54].

Dabei bildet sich für das α^* - YH_x eine kurzreichweitige Ordnung (*short range ordering*) in Form von H-Paaren, die ein Y-Atom überbrücken (Abb. 2.7). Des weiteren findet bei tieferen Temperaturen der α^* -Phase ein zusätzlicher langreichweitiger Ordnungsprozeß (*long range ordering*) statt. Die H-Paare bilden Linien entlang der c -Achse, wobei sie um $3c/4$ voneinander separiert sind [50]. Eine Berechnung von Pseudopotentialen mit Hilfe der LDA zeigt, daß eine geordnete T-Platzbesetzung eine zusätzliche Gesamtenergie-Erniedrigung gegenüber einer ungeordneten T-Platzbesetzung zur Folge hat [32]. Bei hoher Temperatur, in der α -Phase, wird die Ordnung der T-Plätze aufgegeben. Eine mögliche Besetzung der O-Plätze wird dabei nicht beobachtet.

Beim $YH_{2+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0,1$) treten, wie bei den T-Plätzen der α^* -Phase, Ordnungsprozesse der O-Plätze auf. Dieser Ordnungsprozeß gestaltet sich so, daß, bei Vernachlässigung des Strukturwandels bei $x = 2,1$, für $x = 2,25$ die O-Plätze jeder vierten (042)-Ebene besetzt sind [11]. Dabei kommt es zum einen zu Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen auf den O- und T-Plätzen. Diese Wechselwirkung wird als kurzreichweitige Ordnung bezeichnet. Mit wachsendem x baut sich eine zusätzliche Wechselwirkung der O-Plätze untereinander auf. Diese gilt als langreichweitige Ordnung. Neben der H-Konzentration x hängt das Erscheinen der Ordnungsprozesse auch von der Temperatur ab. Durch Berechnung der Gesamtenergie ist für $YH_{2+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$), unter der Annahme, daß kein Strukturwechsel von der kubischen in die hexagonale Phase stattfindet, ein x - T -Phasendiagramm ermittelt worden [55]. Ohne den Strukturwechsel sollte $YH_{2,25}$, ähnlich dem LaH_x und TbH_x , die kubische $I4/mmm$ -Struktur (intern. Tab.: Nr. 139) annehmen [11, 56]. Durch Wechselwirkungen zwischen den T- und O-Plätzen, sowie den O-Plätzen untereinander, kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur des Gitters. Oberhalb einer be-

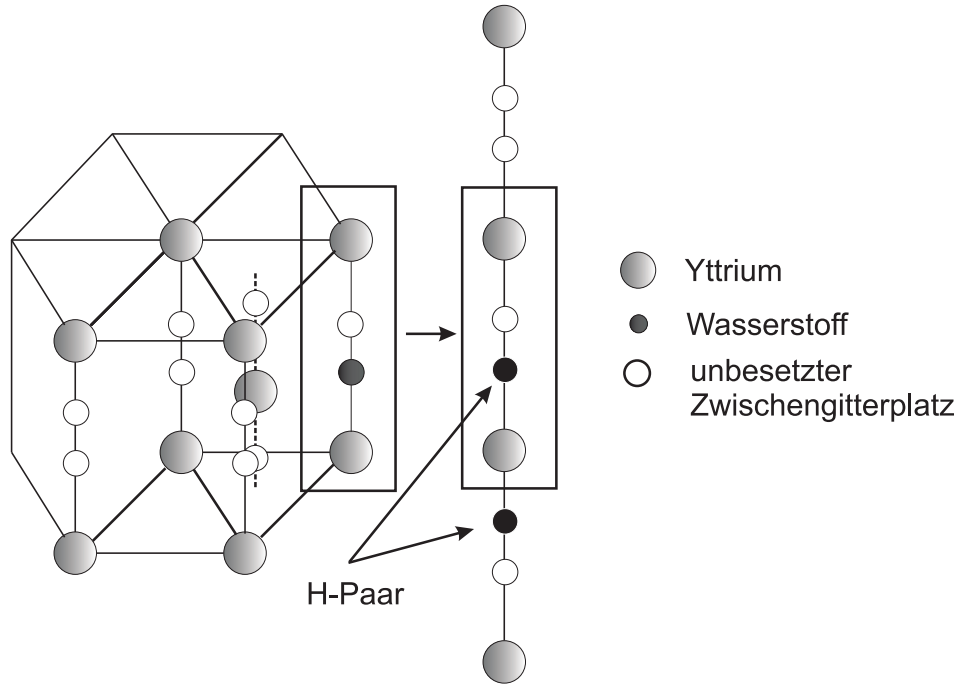


Abbildung 2.7: Geordnete H-Platzbesetzung in der α^* -Phase. Die H-Paare überbrücken ein Y-Atom (kurzreichweitige Ordnung). Die dargestellte Y-H-Kette setzt sich innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs periodisch nach oben und unten fort (langreichweitige Ordnung).

stimmten Übergangstemperatur löst sich die geordnete Struktur des H, wie schon beim α -YH $_x$, in eine ungeordnete auf. Theoretisch sollen diese Übergangstemperaturen für $\delta = 0,25$ bei $T = 450$ K bzw. für $\delta = 0,1$ bei $T = 280$ K liegen. Anders als in der α^* -Phase soll es auch eine untere Temperaturgrenze geben, ab der es erst zur Ordnungsbildung kommt. Diese liegt bei ca. $T = 200$ K, wobei dieser Wert auch von x abhängt [54]. Aus Widerstandsmessungen wurde gefolgert, daß YH $_{2+\delta}$ in seiner geordneten Phase ein Halbleiter (z.B. YH $_{2,1}$ zwischen $T = 200$ und 280 K) und in seiner ungeordneten Phase ein Leiter ist [54].

2.1.4 Der Metall-Isolator-Übergang von der β - in die γ -Phase

Die Theorie des Metall-Isolator-Übergangs vom YH $_2$ zum YH $_3$ ist bis zum heutigen Tag sehr umstritten [9]. Eine zunächst sehr einfache Erklärung geht vom folgenden Modell aus: Y ist ein dreiwertiges Metall mit der Elektronenkonfiguration [Kr] $5s^2 4d^1$. Die Leitungselektronen besetzen die teilgefüllten Valenzbänder, die von den $5s$ - und $4d$ -Zuständen stammen. Der Einbau von H in das Metallgitter erzeugt neue Bänder unterhalb der Y-Valenzbänder, da H elektronegativer als Y ist. Jedes H-Band kann ein Elektron aufnehmen, so daß beim YH $_2$ zwei der drei Y-Elektronen an die H-Bänder abgegeben werden. Das dritte Elektron verbleibt im Leitungsband, somit ist YH $_2$ ein Metall. Beim YH $_3$ wird dagegen auch das dritte Elektron an ein H-Band abgegeben. Da H- und Y-Bänder voneinander getrennt sind, entsteht eine Bandlücke und YH $_3$ wird ein Isolator. Diese Erklärung, die auf einem rein ionogenen Modell beruht, ist allerdings zu einfach, da kovalente Anteile in den Bindungen zwischen H und Y erwartet werden, die zu einer Hybridisierung der H- und Y-Bänder führen. Erste Bandstruktur-Rechnungen mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) auf der Basis der LDA wurden von J. P. DEKKER *et al.* [58] und Y. WANG *et al.* [59, 60] durchgeführt. Diese Rechnungen ergaben zunächst allerdings die

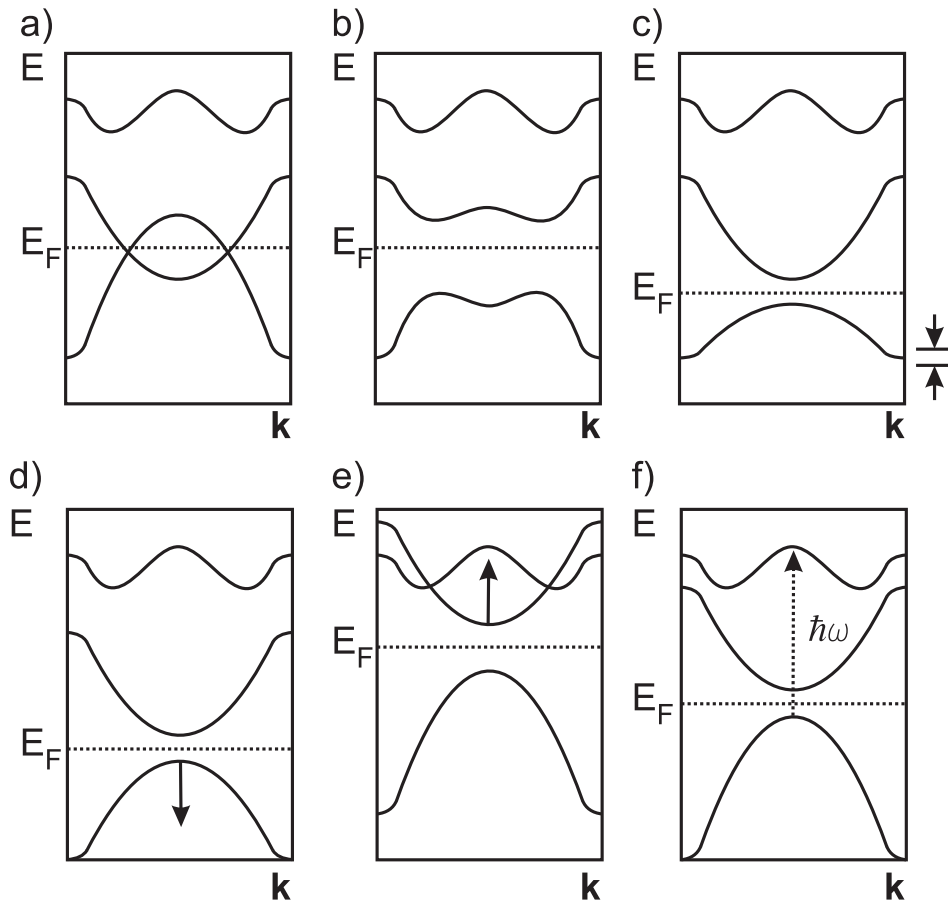


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Bandstruktur von YH_3 gemäß den unterschiedlichen Berechnungen (aus [57]). a) DFT mit LDA nach J. P. DEKKER *et al.* [58] und Y. WANG *et al.* [59, 60]. b) Gebrochene Symmetrie nach P. J. KELLY *et al.* [46]. c) Starke Elektronen-Korrelation nach K. K. NG *et al.* [61, 62] und d) nach R. EDER *et al.* [63]. e) Vielteilchenmodell nach T. MIYAKE *et al.* [64] und f) nach P. VAN GELDEREN *et al.* [65, 66]. Zur Beschreibung s. Text.

Struktur eines Halbmetalls für YH_3 mit einem Bandüberlapp von ca. 1 eV (s. Abb. 2.8 a)). Sie legten aber den Grundstein für das theoretische Modell von P. J. KELLY *et al.* [46], das einen Symmetriebruch in der Kristallstruktur für den Metall-Isolator-Übergang verantwortlich macht. Andere Modelle von K. K. NG *et al.* [61, 62] und R. EDER *et al.* [63] gehen dagegen von starken Korrelationseffekten durch die Abstoßung zweier Elektronen aus. Schließlich haben T. MIYAKE *et al.* [64], P. VAN GELDEREN *et al.* [65, 66] und J. A. ALFORD *et al.* [67] mit Hilfe von Vielteilchenmodellen durch GW-Näherungen ein weiteres Modell benutzt, daß von eher schwachen Korrelationseffekten ausgeht und YH_3 als einen klassischen Halbleiter betrachtet.

Gebrochene Symmetrie

In diesem Modell wird der Metall-Isolator-Übergang durch einen Symmetriebruch in der Kristallstruktur erklärt. Die Gesamtenergie des YH_3 ist stark abhängig von der exakten Position der H-Atome. LDA-Rechnungen haben gezeigt, daß die Annahme der $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur (auch als HoD_3 -Struktur bezeichnet) zu einem günstigeren Energiezustand führt als die der hochsymmetrischen $\text{P}6_3\text{mmc}$ -Struktur. Durch die Verschiebung der H-Atome kommt es zu einer schwachen Elektronen-

Phonon-Kopplung. Eine dem Jahn-Teller-Effekt ähnliche Störung erzeugt dann die Bandlücke [46]. Die Theorie stammt ursprünglich aus dem Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter und ist dort unter dem Begriff der Peierls-Verrückung bekannt [68]. R. AHUJA *et al.* berücksichtigen, ausgehend von der $P\bar{3}c1$ -Struktur, zusätzlich in ihren Rechnungen Vielteilcheneffekte sowie Schwächen der LDA-Rechnungen die bei der Behandlung von H auftreten [69]. Sie erhalten zwar für YH_3 die Struktur eines Halbleiters, andererseits liegt die Bandlücke mit 50 meV deutlich unter dem experimentell ermittelten Wert von ca. 2,7 eV [4, 70, 71]. Durch die Einführung eines weiteren Symmetriebruchs in der Kristallstruktur zur P3-Struktur konnte die Bandlücke auf $E_{gap}=0,8$ eV erweitert werden [46] (s. Abb. 2.8 b). Auch dieser Wert liegt noch deutlich unter dem experimentell ermittelten. Es ist allerdings bekannt, daß bei der DFT die Energie der Bandlücke häufig zu klein angegeben wird, da sie nur den Grundzustand akkurat bestimmt, nicht aber die angeregten Zustände. Das entscheidende Argument, das allerdings gegen dieses Modell spricht, ist, daß die P3-Struktur experimentell widerlegt werden konnte.

Starke Korrelation

Eine andere Erklärung beruht auf starken Korrelationseffekten als Folge der Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen. Dabei wird angenommen, daß es zur Ausbildung von H^- -Bändern kommt. Prinzipiell erscheint es zunächst recht ungewöhnlich, daß das recht stabile H-Atom, zusätzlich zu seinem Elektron im $1s$ -Orbital mit einer Bindungsenergie von 13,6 eV, ein weiteres Elektron in diesem Orbital aufnehmen sollte. Betrachtet man beide Elektronen des H^- als voneinander unabhängig, so ist das H^- in der Tat instabil [62]. Erst die Hinzunahme der gegenseitigen Abstoßung und die Annahme, daß beide Elektronen sich in unterschiedlichem Abstand zum Proton befinden, läßt die Bildung eines stabilen H^- -Ions zu [62]. Durch die unterschiedlichen Radien der beiden Elektronenbahnen vergrößert sich der gesamte Atomradius beim H^- auf 1,54 Å von ursprünglich 0,26 Å für das neutrale H-Atom [72]. Der Zustand des zweiten Elektrons darf dabei nicht mit dem $2s$ -Zustand des neutralen H-Atoms verwechselt werden. Abb. 2.9 zeigt das Modell des H^- -Atoms.

Der Einfluß dieser starken Elektronen-Korrelation des H^- -Untergitters auf die Bandstruktur des YH_3 wird in Form zweier unterschiedlicher Modelle in der LDA der DFT berücksichtigt. Beide Modelle gehen dabei gemeinsam von der Bildung von Singulett-Zuständen durch den Einfang der Leitungselektronen des Y von den neutralen H-Atomen auf den O-Plätzen aus.

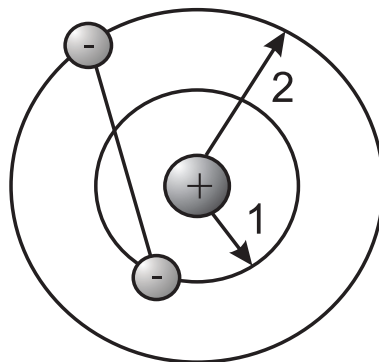


Abbildung 2.9: Illustration des H^- -Ions, beschrieben durch zwei Elektronen, die im $1s$ -Zustand an ein Proton gebunden sind (aus [57]). Die durchgezogene Linie zwischen den zwei Elektronen beschreibt deren Korrelation.

Die Bildung dieser Singulett-Zustände verändert die Hybridisierungs-Eigenschaften der einzelnen Ionen in ganz anderer Form, als dies bei neutralem H der Fall wäre. Bekannt geworden ist diese Vorstellung in der Theorie der Hochtemperatur-Supraleiter als sogenannte Zhang-Rice-Singulett [73]. Der Mechanismus, der zum Auftreten der Bandlücke führt, wird aber bei beiden Modellen unterschiedlich dargestellt.

Bei K. K. NG *et al.* wird das Auftreten der Bandlücke durch eine Verkleinerung der H-Valenzbandbreite beschrieben (s. Abb. 2.8 c)). Die Beschreibung findet am Beispiel des $\text{LaH}_{3-\delta}$ [61, 62] statt. Dadurch, daß das zusätzliche Elektron beim H^- schwach gebunden ist, besteht zwischen den beiden Elektronen untereinander nur eine schwache Wechselwirkung. Die atomaren Zustände rücken somit dichter zusammen, d.h. die Valenzbreite wird schmaler. Das Auftreten des Metall-Isolator-Übergangs wird mit dem Modell eines Kondoisolators großer Bandlücke verglichen. Durch die Zugabe von H auf die O-Plätze des LaH_2 können, ähnlich wie bei einer magnetischen Verunreinigung, die H-Spins mit den Spins der leitenden $5d$ -Elektronen des La koppeln. Die Leitungselektronen des La werden somit von den neutralen H-Atomen auf den O-Plätzen eingefangen und bilden die Singulett, die dichtgebunden sind. Geht man nun vom isolierenden $\text{LaH}_{3-\delta}$ aus, wird bei $\delta > 0$ ein H-Atom von einem O-Platz entfernt, d.h. es entsteht eine Leerstelle im H-Untergitter. Diese Leerstelle kann als Donator betrachtet werden, da sie ein Elektron an das Leitungsband des La zurückgibt. Die Ausdehnung dieser Leerstelle ist mit 3 nm allerdings relativ klein (bei gewöhnlichen Halbleitern ca. 10 nm), so daß sie als stark lokalisiert zu sehen ist. Aufgrund dieser Lokalisierung kann sich erst ab einem sehr hohen Dotierungsgrad ($\delta = 0,2$) ein Störstellenband ausbilden bzw. das LaH_x metallisch werden.

In dem anderen Modell von R. EDER *et al.* wird die Verschiebung des $4d$ -Bandes des Y für den Metall-Isolator-Übergang verantwortlich gemacht [63] (s. Abb. 2.8 d)). Ursache ist hier die starke Abhängigkeit des H-Atomradius von der Besetzungszahl der Elektronen am H-Atom. Die Bildung der Singulett-Zustände geschieht somit in erster Linie durch die unterschiedliche Größe des H^- -Ions im Vergleich zum neutralen H-Atom. In der Bandstruktur des YH_3 äußert sich dies, im Vergleich zum Y, zum einen durch die Absenkung eines Teils des Y- $4d$ -Bandes und zum anderen durch die Ausbildung lokaler gebundener Zustände. Die Fermi-Energie liegt genau zwischen dem Band und diesen gebundenen Zuständen. Da die Veränderung des H-Atomradius die Voraussetzung für dieses Modell ist, spricht man auch von einem *atmenden* Hubbard-Modell [74, 75].

Sowohl das Modell von K. K. NG *et al.* als auch das von R. EDER *et al.* gehen von einem stark ionogenen Bild der Y-H-Bindung aus.

Vielteilchenmodell

Eine andere Gruppe von Erklärungen des Metall-Isolator-Übergangs geht von Vielteilchenmodellen aus, wo *ab initio* eine Quasiteilchenenergie mit Hilfe der sogenannten GW-Näherung berechnet wird [64, 65, 66, 67]. Da das direkte Rechnen von Vielteilchen-Systemen derzeit nicht möglich ist, wird statt dessen die in das System eingehende Greensche Funktion durch einen zusätzlichen Störterm angenähert. Dazu findet zunächst eine Zerlegung der Greenschen Funktion in einen gestörten und einen ungestörten Teil statt, die sogenannte Dyson-Gleichung. Die in dieser Gleichung auftauchende Elektronen-Eigenenergie wird durch eine Reihe von Störtermen bestimmt. Die Störterme selber setzen sich zusammen aus Anteilen der ungestörten Greenschen Funktion (G) und der dynamisch abgeschirmten Elektron-Elektron-Wechselwirkung (W). Der W-Anteil kann dabei auch stark divergieren. Daher wird zur Berechnung der Störterme ein Näherungsverfahren (GW) verwendet. Hier wird die Reihe der Störterme nach dem ersten Term abgebrochen.

In den Modellen der GW-Näherung ist es diese Korrektur der Eigenenergie, die das Öffnen der Bandlücke hervorruft. Korrelationseffekte spielen in den Modellen der GW-Näherung eine eher kleine Rolle. Auch die Annahme einer gebrochenen Symmetrie in der Kristallstruktur ist nicht notwendig.

Die ersten Rechnungen dieser Art stammen von T. MIYAKE *et al.* [64]. Sie haben YH_3 für zwei verschiedene Kristallstrukturen berechnet, die fcc- BiF_3 - und die hcp- LaF_3 -Struktur. In beiden Strukturen findet eine Verschiebung des Leitungsbandes, das in erster Linie durch die atomaren $4d$ -Y-Zustände mit leichten Anteilen der $1s$ -H-Zustände geprägt ist, zu höheren Energien statt (s. Abb. 2.8 e)). Das Valenzband, das überwiegend durch $1s$ -H-Zustände mit leichten Anteilen der $5s$ - und $4d$ -Y-Zustände gebildet wird, bleibt in Lage und Breite relativ unverändert. Die Bandlücke beträgt dabei 2,9 eV.

P. VAN GELDEREN *et al.* haben die LaF_3 -Struktur ebenfalls berechnet und kommen auf eine fundamentale Bandlücke von 0,6 eV [65, 66]. Sie gehen von einer H^- -Bildung aus, wodurch sich die H-Bänder nach oben und die Y-Bänder nach unten verschieben. Durch den Ladungstransfer vom Y zum H kommt es zu einer Verbreiterung des Valenzbandes im Gegensatz zu K. K. NG *et al.* Ebenso wurden Rechnungen für die HoD_3 -Struktur durchgeführt. Qualitativ unterscheiden sich die beiden Rechnungen nicht voneinander, allerdings ist die Bandlücke mit 1,0 eV etwas größer, wobei sie aber immer noch deutlich unter dem gemessenen Wert liegt. P. VAN GELDEREN *et al.* erklären die Diskrepanz zu den experimentellen Ergebnissen durch einen verbotenen optischen Übergang zwischen dem Valenz- und dem ersten Leitungsband. Dipol-erlaubte optische Übergänge sind für die LaF_3 -Struktur erst mit dem dritten und für die HoD_3 -Struktur erst mit dem zweiten Leitungsband möglich (s. Abb. 2.8 f)). Somit verbreitert sich die optische Bandlücke auf 2,9 eV bei beiden Strukturen.

J. A. ALFORD *et al.* haben in den Y-Wellenfunktionen der $4s$ - und $4p$ -Zustände den Überlapp mit den $5s$ - und $4d$ -Valenzzuständen in der GW-Näherung berücksichtigt, um eine bessere Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu erhalten [67]. Sie erhalten eine fundamentale Bandlücke von 0,2 - 0,3 eV. Eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der experimentell ermittelten Bandlücke von 2,7 eV liefern ihre Rechnungen somit nicht.

2.2 Dielektrische Eigenschaften im Festkörper

Das optische Dispersionsverhalten in Festkörpern ist eng mit deren elektronischen Eigenschaften verknüpft. Eine Brücke zwischen den Observablen Transmission und Reflexion auf der einen und den physikalischen Mechanismen unter Elektronenbeteiligung auf der anderen Seite schlägt das Auswerten der gemessenen Spektren mit Hilfe von analytischen Linienformen. Ziel dieses Kapitels ist es, auf die Theorie und Interpretation dieser Linienformen näher einzugehen. Da sich im übrigen viele Probleme in der Elektrodynamik und Atomphysik einfacher im *Gaußsystem* (CGS) rechnen lassen als im international gebräuchlichen *Standard-International-System* (SI), sind die hier verwendeten Gleichungen im CGS-System dargestellt. Einige Definitionen und Größen des CGS-Systems befinden sich im Anhang.

2.2.1 Die optischen Konstanten

Die makroskopischen Maxwell'schen Gleichungen

Die physikalische Darstellung des Lichtes in seiner Ausbreitung kann als transversale elektromagnetische Welle beschrieben werden. Die zugehörigen elektro-magnetischen zeitabhängigen Felder im Vakuum werden dabei durch zwei aufeinander senkrecht stehende Vektoren, den elektrischen Feldvektor \vec{E} und den magnetischen Feldvektor \vec{H} , dargestellt. Um das dielektrische Verhalten im Vakuum auf die Materie zu erweitern, wird die Größe der dielektrischen Verschiebung \vec{D} mit Hilfe der *Materialgleichung* eingeführt¹. Die Verknüpfung zwischen \vec{E} und \vec{D} erfolgt mittels des dielektrischen Tensors $\bar{\epsilon}$:

$$\vec{D} = \bar{\epsilon}\vec{E}. \quad (2.1)$$

$\bar{\epsilon}$ vermittelt die lineare Antwort (*response*) des Materials auf das elektrische Feld. $\bar{\epsilon}$ ist im allgemeinen Fall ohne anliegendes Magnetfeld ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe. Im speziellen Fall eines isotropen Materials vereinfacht er zu einem Skalar, der *Permittivität* ϵ .

Die generelle Beschreibung der *makroskopischen* optischen Eigenschaften des Materials geschieht durch die Postulate der elektro-magnetischen Theorie von J. C. MAXWELL aus den Jahren 1855-1862. Die Maxwell'schen Gleichungen für ein ungeladenes, polarisierbares, magnetisierbares und leitendes Medium lauten [76, 77, 78]:

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right), \quad (2.2)$$

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\text{div}\vec{H} = 0, \quad (2.4)$$

$$\text{div}\vec{D} = 4\pi\rho, \quad (2.5)$$

¹Für das magnetische Feld existiert eine ähnliche Beschreibung durch die magnetische Induktion \vec{B} , worauf hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

wobei \vec{P} die Polarisierung, t die Zeit und c die Lichtgeschwindigkeit sind. Im Fall des homogenen, elektrisch neutralen Mediums verschwindet die rechte Seite von Gleichung 2.5, da hier die Gesamtladung gleich null ist, d.h. $\rho = 0$. Aus den Maxwellschen Gleichungen läßt sich die Wellengleichung des elektrischen Wechselfeldes herleiten [76, 77, 78]. Als Lösung der Wellengleichung erhält man eine ebene, monochromatische Welle:

$$\vec{E} = E_0 \exp[-2\pi i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \nu t)]. \quad (2.6)$$

Dabei ist ν die Frequenz des elektrischen Wechselfeldes, \vec{r} die Ausbreitungsrichtung und \vec{k} der Wellenvektor.

2.2.2 Die dielektrische Funktion

Die Antwort eines Festkörpers auf ein elektromagnetisches Wechselfeld ist abhängig von der Frequenz. Die Permittivität ϵ wird somit eine Antwortfunktion, die sogenannte *dielektrische Funktion* $\tilde{\epsilon}(\omega)$. $\omega = 2\pi\nu$ ist dabei die Kreisfrequenz.

Die linearen optischen Eigenschaften lassen sich eindeutig und vollständig durch die komplexe dielektrische Funktion bestimmen²:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2. \quad (2.7)$$

Alternativ kann über die Maxwellsche Relation:

$$\sqrt{\tilde{\epsilon}} = \tilde{n} = n - ik \quad (2.8)$$

die Darstellung auch über den komplexen Brechungsindex \tilde{n} bzw. dessen dispersiven Teil n und absorptiven Teil k stattfinden. Real- und Imaginärteil beider Darstellungen lassen sich direkt ineinander umrechnen:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.9)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (2.10)$$

Kramers-Kronig-Transformation

Da sich der Real- und Imaginärteil der optischen Konstanten aus den Gleichungen 2.7 und 2.8 auf denselben physikalischen Vorgang zurückführen lassen, sind diese beiden Größen voneinander abhängig. Eine Beschreibung dieser Abhängigkeit ist von H. A. KRAMERS und R. DE L. KRONIG in den sogenannten Dispersions- oder auch Kramers-Kronig-Relationen (KKR) gefunden worden [79, 80]. Ein wesentlicher Punkt, der für die Herleitung der KKR bestimmend ist, ist das Kausalitätsprinzip. Dieses besagt, daß ein Effekt nicht vor dem Auftreten seiner Ursache entstehen kann. Die Antwortfunktionen in der Optik beschreiben die Antwort auf eine

²Es wird von einem isotropen, nichtmagnetisierten Material ausgegangen bzw. einem Material, auf das kein Magnetfeld wirkt.

Störung bei Einhaltung dieses Kausalitätsprinzips. Oder anders ausgedrückt: Das System kann nicht antworten, bevor kein Feld da ist. Als weitere Voraussetzung für die KKR müssen die Linearität, die Zeitinvarianz und die Quadratintegrabilität der Antwortfunktion erfüllt sein. Die Herleitung selber erfolgt dann u.a. über die Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung aus der Materialgleichung (Gleichung 2.1). Als Lösung für die Transformation (KKT) von ϵ_1 in ϵ_2 und umgekehrt bekommt man schließlich:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.11)$$

$$\epsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.12)$$

P ist der Cauchysche Hauptwert des Integrals. Man sieht anhand der Integrationsgrenzen, daß für eine korrekte Transformation die Kenntnis des gesamten Spektrums von $\omega = 0$ bis ∞ nötig ist. Um dies praktisch zu realisieren, werden verschiedene Näherungsverfahren benutzt [78, 81]. So können z.B. Metalle teilweise durch das Gesetz von Hagen-Rubens in Richtung $\omega = 0$ erweitert werden [78, 82]. Wird das Dispersionsverhalten eines Isolators oder eines Halbleiters betrachtet, so können in den meisten Fällen die KKR modifiziert werden. Hier treten in der Regel größere Bereiche im Spektrum auf, wo der Imaginärteil nahezu verschwindet. In diesem Fall kann das Integral aus Gleichung 2.11 in zwei Teile zerlegt werden:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\omega_c} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_c}^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.13)$$

Die Integration wird dann nur noch über den ersten Term, also von $\omega = 0$ bis ω_c durchgeführt, wenn ω_c in dem Bereich liegt, wo ϵ_2 nahe Null ist. Der zweite Term kann durch eine Konstante $\epsilon_{opt} - 1$ ersetzt werden, so daß sich schreiben läßt:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{opt} + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\omega_c} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.14)$$

Für ϵ_2 gilt dann gemäß Gleichung 2.12:

$$\epsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\omega_c} \frac{\epsilon_1(\omega') - \epsilon_{opt}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.15)$$

Die KKR zwischen dem Real- und Imaginärteil der Funktion des komplexen Brechungsindex können analog den hier betrachteten Gleichungen behandelt werden.

2.2.3 Analytische Linienformen

Das Verhalten freier und gebundener Ladungsträger im Dispersionsverhalten kann durch analytische Linienformen beschrieben werden. Eine einfache atomare Theorie gebundener Ladungs-

träger, das Oszillatormodell, wurde 1880 von H. A. LORENTZ entwickelt. Das Verhalten der freien Ladungsträger wurde 20 Jahre später von P. DRUDE mit dem Begriff der elektrischen Leitfähigkeit an Metallen hergeleitet. Es läßt sich aber auch als Spezialfall des Oszillatormodells verstehen.

Lorentztheorie

Beim Lorentzoszillator erfahren die Ladungsträger durch das Anlegen des zeitlich periodischen elektrischen Feldes $E = E_0 \exp(i\omega t)$ eine Auslenkung x aus ihrer Gleichgewichtslage. Gemäß dem Hookschen Gesetz wirkt auf sie eine rücktreibende Kraft mit der Federkonstanten s , die x proportional ist. Unter Einführung einer zusätzlichen zur Geschwindigkeit proportionalen Dämpfung γ ergibt sich für die Ladungsträger eine erzwungene Schwingung der Kreisfrequenz ω . Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + sx = eE_0 \exp(i\omega t). \quad (2.16)$$

Dabei ist e die Ladung und m die Masse der Ladungsträger. Daraus ergibt sich eine komplexe Lösung der Differentialgleichung:

$$x = \frac{eE_0 \exp(i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (2.17)$$

mit $\omega_0 = \sqrt{s/m}$. Die elektrische Polarisation $\vec{P} = Nex$ ist abhängig von der Auslenkung und der Konzentration pro Einheitsvolumen N der Ladungsträger. Ausgehend von der Materialgleichung 2.1 läßt sich über die Beziehung:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\vec{P}/\vec{E} \quad (2.18)$$

die dielektrische Funktion ausrechnen:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.19)$$

Die Größe $f = 4\pi e^2 N/m$ ist die Oszillatorstärke. Besteht die dielektrische Funktion aus mehreren Oszillatoren, so lassen sich diese addieren:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}. \quad (2.20)$$

Durch Zerlegen in Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion bekommt man schließlich:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + i\omega^2\gamma_j^2}, \quad (2.21)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_j \frac{f_j\gamma_j\omega}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + i\omega^2\gamma_j^2}. \quad (2.22)$$

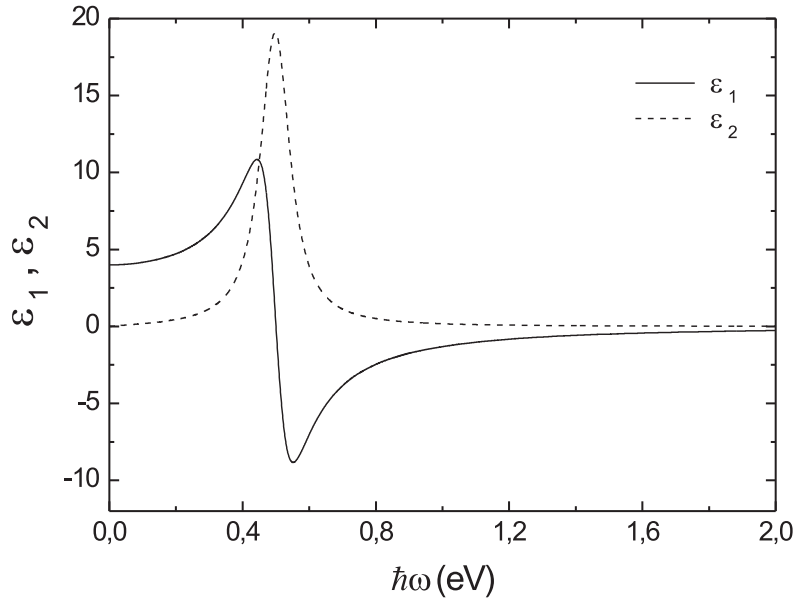


Abbildung 2.10: Frequenzabhängigkeit der optischen Konstanten gemäß der Lorentztheorie. Für $\hbar\omega_0$ wurde ein Wert von 0,5 eV gewählt, für $\hbar\gamma$ ein Wert von 0,1 eV und für f ein Wert von 1 eV².

Ein Beispiel für einen typischen Lorentzoszillator ist in Abb. 2.10 dargestellt.

Drudetheorie

Im Rahmen des Oszillatormodells kann auch für die freien Ladungsträger die Bewegungsgleichung 2.16 verwendet werden, wobei der Term mit der Rückstellkraft verschwindet:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = eE_0 \exp(i\omega t). \quad (2.23)$$

Die Bestimmung der dielektrischen Funktion folgt analog dem Verfahren der Lorentz-Theorie, wobei die Resonanzfrequenz ω_0 gerade den Wert 0 hat. Es ergibt sich also für $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (2.24)$$

bzw. zerlegt in Real- und Imaginärteil:

$$\epsilon_1(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.25)$$

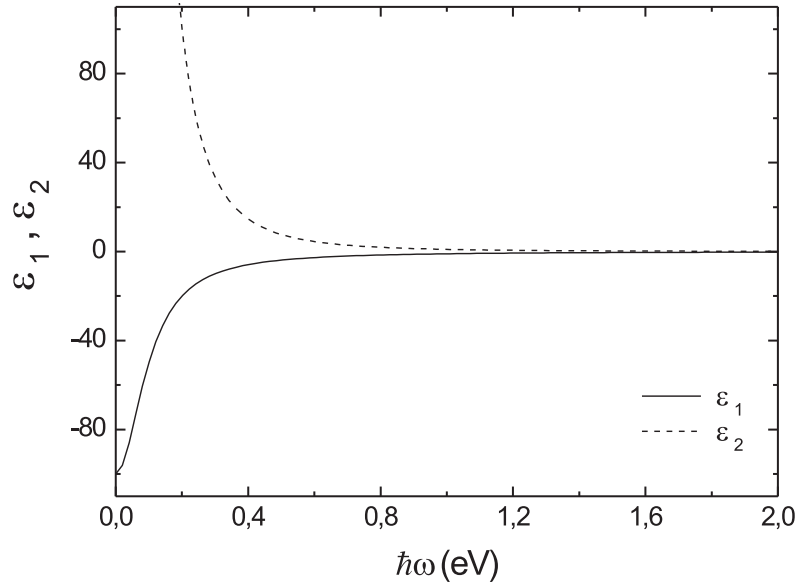


Abbildung 2.11: Frequenzabhängigkeit der optischen Konstanten gemäß der Drude-Theorie. Für $(\hbar\omega_p)^2$ wurde ein Wert von 1 eV^2 gewählt, für $\hbar\gamma$ ein Wert von $0,1 \text{ eV}$.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2.26)$$

ω_p ist die sogenannte Plasmafrequenz. Abb. 2.11 zeigt ein typisches Beispiel für den Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 .

In der Drude-Theorie wird von einem Modell ausgegangen, in dem die Leitungselektronen zusammen mit den Rumpfkernen ein Plasma bilden. Dabei werden nur die Elektronen als beweglich angesehen, die Ionen bilden einen festen positiven Ladungshintergrund. Durch die Auslenkung der Elektronen aus ihrem feldfreien und elektrisch neutralen Gleichgewichtszustand wird die Ladungsneutralität aufgehoben. Die Zuordnung von ω_p , die die Resonanzfrequenz der Longitudinalschwingung des freien Elektronengases darstellt, darf nicht mit der direkten Anregung des Elektronengases bei ω_p durch elektromagnetische Strahlung verwechselt werden. Sie folgt aus den gleichen Überlegungen, wie sie bei einem longitudinal-optischen (LO) Phonon gelten. Auf dieses Verhalten und das optische Verhalten von Phononen i.a. soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

2.2.4 Phononenanregungen im Festkörper

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Gitterschwingungen (Phononen) in einem Festkörper wird durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$H = H_h + H_{anh} + H'. \quad (2.27)$$

H wird in einen ungestörten Teil, der sich wiederum in den harmonischen Anteil H_h und den anharmonischen Anteil H_{anh} zerlegen läßt, und eine externe Störung H' aufgeteilt. Die externe Störung stellt dabei die Wechselwirkung des Lichts mit den Gitterschwingungen des Festkörpers dar. In den nun folgenden Betrachtungen soll die halbklassische Theorie verwendet werden, d.h. daß die Gitterschwingungen quantisiert und das elektrische Feld klassisch behandelt werden. Für eine vollständige quantenmechanische Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen [83].

Die externe Störung ist gegeben durch:

$$H' = -\vec{E} \cdot \vec{M} \quad (2.28)$$

mit dem elektrischen Feld \vec{E} und dem totalen Dipolmoment des Festkörpers \vec{M} . Aus dieser Beziehung ergeben sich zwei wichtige Aussagen über die Wechselwirkung zwischen infrarotem Licht und den Gitterschwingungen. Zum einen ist die Wellenlänge des Lichts λ in der Regel sehr viel größer als die Gitterkonstante des Festkörpers, so daß $k = 2\pi/\lambda$ sehr viel kleiner als die Ausdehnung der Brillouinzone wird. Aufgrund der Impulserhaltung finden also nur Anregungen im Zentrum der Brillouinzone statt ($k \approx 0$). Zweitens werden bei normaler Inzidenz des Lichts zur Probenoberfläche in erster Ordnung nur die transversal-optischen (TO) Phononen angeregt. Dies folgt aus dem Skalarprodukt aus Gleichung 2.28 und der Transversalität des Lichtes ($\vec{E} \perp \vec{k}$) sowie der Voraussetzung, daß der Wellenvektor der Gitterschwingung \vec{q} und \vec{k} parallel zueinander stehen müssen. Möglich ist das nur bei einem TO Phonon, da die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte senkrecht zu \vec{q} , also $\vec{M} \perp \vec{q}$, stattfindet.

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Gitterschwingungen übt einen direkten Einfluß auf die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ aus. Die folgende Gleichung macht deutlich, daß der Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ insbesondere von den Matrixelementen $\langle n' | \vec{M} | n \rangle$ des Übergangs von dem Schwingungs-Anfangszustand $|n\rangle$ in den Endzustand $|n'\rangle$ bestimmt wird [84]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{V\hbar} \sum_{nn'} w_n |\langle n' | \vec{M} | n \rangle|^2 \frac{\omega_{n'n}}{\omega} \delta(\omega - |\omega_{n'n}|). \quad (2.29)$$

V ist das Einheitsvolumen, w_n die Wahrscheinlichkeit, daß sich der Kristall im Zustand $|n\rangle$ befindet und $\omega_{n'n}$ ist definiert durch die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand:

$$\hbar\omega_{n'n} = E_{n'} - E_n. \quad (2.30)$$

Um Gleichung 2.29 zu lösen, müssen die Matrixelemente von $\langle n' | \vec{M} | n \rangle$ bestimmt werden. Dies kann mit Hilfe der Störungstheorie aus den Eigenfunktionen des Kristalls von $H_h + H_{anh}$ geschehen [84]. Der dazu entscheidende Mechanismus ist die Wechselwirkung zwischen dem Licht und dem totalen Dipolmoment \vec{M} . Dieses läßt sich in eine Taylorreihe entwickeln [84]:

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{M}_0 + \vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \dots \\ &= \vec{M}_0 + \sum_{l\kappa} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_{l,\kappa}] e_{\kappa} \vec{u}_{l,\kappa} + \sum_{l'\kappa'} \vec{u}_{l,\kappa} e_{l,l',\kappa,\kappa'} \vec{u}_{l',\kappa'} \end{aligned} \quad (2.31)$$

\vec{M}_0 ist das statische Dipolmoment des Kristalls. Es verschwindet in der Regel nur dann nicht, wenn es sich um pyro- oder ferroelektrische Materialien handelt. Das Dipolmoment erster Ordnung \vec{M}_1 ist linear und beschreibt Ein-Phonon-Prozesse. $\vec{r}_{l,\kappa}$ gibt die Gleichgewichtsposition des

schwingenden Atoms κ in der Einheitszelle l an. e_κ ist ein Tensor zweiter Stufe, der die effektive Ladung des Atoms beschreibt. Werden alle Elektronen als starr mit ihrem Nukleus verbunden angesehen (*rigid-ion model*), ist er genau gleich der Ionenladung $z_\kappa e$ [84, 85], wobei z_κ als konstantes Vielfaches der Elementarladung dargestellt wird. Werden dagegen nur die innenliegenden Kernelektronen des Atoms als starr verbunden und die auf den äußeren Schalen als beweglich angesehen (*shell model*), wird e_κ durch die sogenannte Szigeti-Ladung e_s^* repräsentiert [84, 85]. Eine Beschreibung der Szigeti-Ladung findet in einem folgenden Abschnitt statt. $\vec{u}_{l,\kappa}$ beschreibt die Auslenkung der schwingenden Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Das Dipolmoment zweiter Ordnung \vec{M}_2 ist quadratisch und beschreibt die sogenannten Zwei-Phononen-Prozesse. Diese entstehen z.B. durch Deformierungen der Elektronenschalen im Atom oder anharmonische Prozesse. $e_{l,l',\kappa,\kappa'}$ ist ein Tensor dritter Stufe, der diesen Einfluß der Ladungen anderer Einheitszellen auf das schwingende Atom durch $e_{l,l',\kappa,\kappa'}\vec{u}_{l',\kappa'}$ berücksichtigt. In das *rigid-ion model* gehen diese Einflüsse nicht ein, \vec{M}_2 und höhere Ordnungen sind hier gleich 0. An dieser Stelle sei erwähnt, daß noch ein weiterer anharmonischer Effekt zu Zwei-Phononen-Prozessen beiträgt, der sogenannte Φ_3 -Mechanismus. Dabei handelt es sich um einen kubischen Term, sowie Terme höherer Ordnung der potentiellen Energie in H_{anh} (deshalb auch Φ für das Potential und 3 für kubisch). Beide Arten von Zwei-Phononen-Prozessen treten in ionogenen Materialien meistens gleichzeitig auf und sind nur schwer voneinander zu trennen, wobei der Φ_3 -Mechanismus der dominierende ist. Abb. 2.12 zeigt eine Übersicht der einzelnen Ein- und Mehrteilchenprozesse.

Ein-Phonon-Prozesse

Beim Ein-Phonon-Prozeß besteht der Hamiltonoperator in Gleichung 2.27 nur aus dem harmonischen Anteil des ungestörten Systems und dem linearen Anteil des Dipolmoments (s. Gleichung 2.31). Es läßt sich zeigen, daß die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ identisch mit den klassischen Ergebnissen für ein System mit harmonischen Oszillatoren ist [84]. Daraus ergibt sich, daß entweder ein Photon vernichtet und ein TO-Phonon erzeugt (Photonen-Absorption), oder umgekehrt ein TO-Phonon vernichtet und ein Photon erzeugt wird (induzierte Emission). Die Energie bleibt dabei mit $\omega(k) = \omega_{TO}$ und der Impuls mit $\vec{k} = \vec{q} \approx 0$ erhalten. Beide Prozesse sind in Abb. 2.12 a) schematisch dargestellt. Aus der Berechnung der Dipolmatrixelemente $\langle n' | \vec{M}_1 | n \rangle$ gemäß dem harmonischen Oszillator erhält man für Gleichung 2.29 [84]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{v_a} \sum_j \frac{1}{2\omega_j} \left| \sum_\kappa e_\kappa \frac{\vec{e}(\kappa|j)}{\sqrt{m_\kappa}} \right|^2 \delta(\omega - \omega_j). \quad (2.32)$$

v_a ist hier das Volumen der primitiven Einheitszelle. Die Summation über κ erstreckt sich über die Ionen in v_a , während die Summation j die Zahl der TO-Phononen durchläuft. $\vec{e}(\kappa|j)$ sind die zu ω_j gehörenden Komponenten der Eigenvektoren der dynamischen Matrix bei $\vec{q} \approx 0$ und m_κ sind die Massen der Ionen. Die dynamische Matrix dient zur Beschreibung der potentiellen Energie von Schwingungen in der Einheitszelle beim Übergang von der kartesischen zur Normalkoordinatenschreibweise. Sie ist zur Bestimmung des Eigenwertproblems wichtig, welches z.B. die maximale Zahl der infrarot-aktiven Phononen festlegt [76, 85]. Tatsächlich müssen nicht alle optischen Phononen bei $\vec{q} \approx 0$ einen Beitrag zu ϵ_2 liefern, sondern nur solche, bei denen der Term:

$$\sum_\kappa e_\kappa \frac{\vec{e}(\kappa|j)}{\sqrt{m_\kappa}}$$

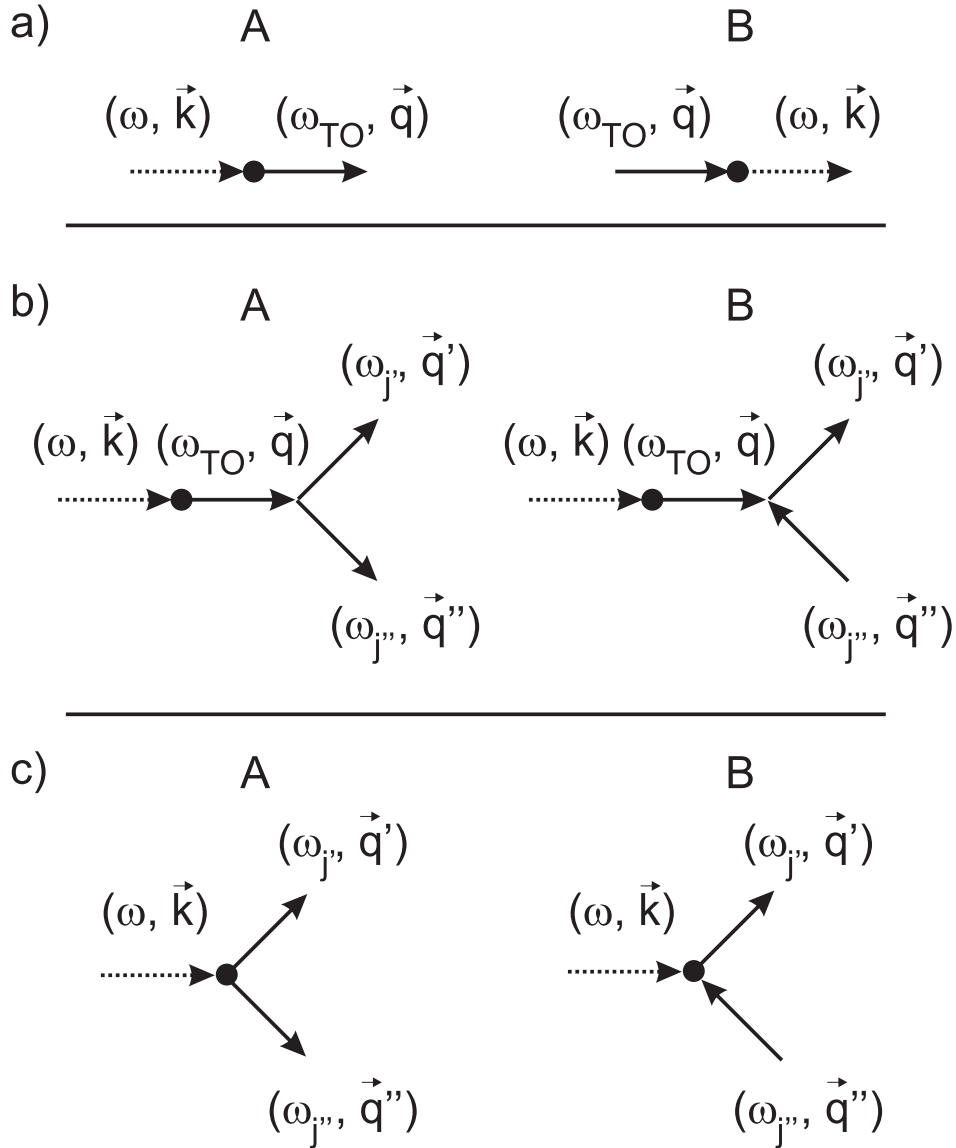


Abbildung 2.12: a) Ein-Phonon-Prozess: A: Photonen-Absorption; B: Photonen-Emission. b) Zwei-Phonon-Prozess nach dem Φ_3 -Mechanismus: A: Erzeugung eines Summenbandes; B: Erzeugung eines Differenzbandes. c) Zwei-Phonon-Prozess durch zweite Ordnung des Dipolmoments: A: Erzeugung eines Summenbandes; B: Erzeugung eines Differenzbandes.

nicht verschwindet. Dieser Term legt fest, ob ein Dipolmoment der Schwingungsmode j existiert, und ob das Licht in dieses einkoppeln kann. Ob dies der Fall ist, kann durch Symmetriebetrachtungen, wie sie z.B. in der Faktor-Gruppen-Analyse durchgeführt werden, bestimmt werden [76, 82]. Ebenfalls ist aus Gleichung 2.32 ersichtlich, daß harmonische Ein-Phonon-Prozesse nicht von der Besetzungszahl und somit auch nicht von der Temperatur abhängig sind.

Zwei-Phononen-Prozess mit Φ_3 -Mechanismus

Zur Berechnung des Zwei-Phononen-Prozesses mit dem Φ_3 -Mechanismus wird in Gleichung 2.27 für das Dipolmoment (s. Gleichung 2.31) nur der lineare Term M_1 verwendet. Für den Fall,

daß H_{anh} gerade den Φ_3 -Term der potentiellen Energie repräsentiert, kommt es zu Prozessen, in die drei Phononen involviert sind (s. Abb. 2.12 b)). Insofern ist dieser Prozeß eigentlich ein Drei-Phononen-Prozeß. Dazu wechselwirkt das Photon, wie beim Ein-Phonon-Prozeß mit einem TO-Phonon, welches dann aber aufgrund der Anharmonizität mit zwei weiteren Phononen koppelt. Diese müssen dann nicht zwangsläufig TO-Phononen sein. Auch hier gelten wiederum die, wie beim Ein-Phonon-Prozeß gültigen, Energie- und Impulserhaltungssätze, wobei man bei $\omega(k) = \omega_{j'}(q') + \omega_{j''}(q'')$ von einem sogenannten Summationsband und bei $\omega(k) = \omega_{j'}(q') - \omega_{j''}(q'')$ von einem sogenannten Differenzband spricht. Beim Summationsband werden also zwei Phononen erzeugt und beim Differenzband ein Phonon erzeugt und eins vernichtet. Dabei sind die Übergänge nicht mehr nur auf den Bereich $q \approx 0$ beschränkt, sondern es kann auch zu Übergängen innerhalb der restlichen Brillouinzone kommen. Für die Bereiche, an denen diese Übergänge stattfinden, können sogenannte kritische Punkte gefunden werden. Die hierzu gehörende Theorie [85] ist der Beschreibung von Interbandübergängen durch Van Hove-Singularitäten [86] ähnlich.

Durch den Zwei-Phonon-Prozeß kommt es zu einer Verbreiterung des TO-Phonons, da es durch das Annehmen eines Zwischenzustands nur eine endliche Lebensdauer und somit eine Dämpfung besitzt. Die dielektrischen Eigenschaften entsprechen demnach im wesentlichen denen, die man von einem gedämpften Lorentzoszillator kennt. Dabei zeigen allerdings Resonanzfrequenz und Dämpfung je nach Stärke der Anharmonizität eine Frequenz- und eine Temperaturabhängigkeit [84, 85].

Zwei-Phononen-Prozeß durch Dipolmoment zweiter Ordnung

Zwei-Phononen-Prozesse, die durch Dipolmomente zweiter Ordnung entstehen, gehen von einem Hamiltonoperator ähnlich dem Ein-Phonon-Prozeß aus, mit dem Unterschied, daß statt M_1 nur M_2 verwendet wird. Solche Prozesse sind am deutlichsten in Materialien wie z.B. Si zu finden, wo Ein-Phonon-Prozesse nicht möglich sind [84]. Bei dieser Form der Zwei-Phononen-Prozesse werden nicht ein TO-Phonon, sondern zwei beliebige Phononen erzeugt bzw. vernichtet (s. Abb. 2.12 c)). Auch hier kommt es zur Ausbildung von Summations- und Differenzbändern. Beide Arten von Bändern zeigen ein recht unterschiedliches Temperaturverhalten. Summationsbänder zeigen bei tiefer Temperatur eine endliche Absorption, während sie bei Differenzbändern verschwindet [84].

Die generalisierte Bornsche Ladung

Wie im vorherigen Abschnitt besprochen, läßt sich der Ein-Phonon-Prozeß mit nicht zu großer (Φ_3 -) Anharmonizität recht gut mit dem klassischen gedämpften Lorentz-Modell beschreiben. Die Resonanzfrequenz der TO-Mode ω_{TO} entspricht dabei dem Durchgang von ϵ_1 durch 1, bzw. näherungsweise dem Maximum von ϵ_2 . Desweiteren gibt es von ω_{TO} zu höheren Frequenzen auch einen Bereich, wo ϵ_1 negativ wird (s. Abb. 2.10). Der bei der höheren Energie liegende Nulldurchgang von ϵ_1 , wird der Resonanzfrequenz der longitudinalen optischen (LO) Mode ω_{LO} zugeordnet. Daraus wird deutlich, daß keine direkte Anregung der LO-Mode stattfindet, sondern dies folgt aus der Herleitung der Resonanzfrequenz von TO- und LO-Moden und deren Verknüpfung mit der dielektrischen Funktion [85, 87]. Zur Herleitung der Resonanzfrequenz wird die Polarisation mit Hilfe des lokalen elektrischen Feldes berechnet. Auf den Begriff des lokalen Feldes wird im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen. Aufgrund der Eigenschaften des lokalen elektrischen Feldes ergibt sich, daß bei ionogenen Bindungen ω_{LO} in der Regel immer

größer und ω_{TO} immer kleiner sind als die zugehörige Resonanzfrequenz, als wenn die Bindung der Teilchen elektrisch neutral wäre. Dieses liegt daran, daß bei einer LO-Mode die rüktreibende Kraft durch das sich bildende lokale Feld verstärkt und bei einer TO-Mode geschwächt wird. Die Division von ω_{LO}^2 durch ω_{TO}^2 führt zu der sogenannten *Lyddane-Sachs-Teller* Beziehung, die die Resonanzfrequenzen mit den optischen Eigenschaften verknüpft [88]. In der folgenden Formel ist sie in ihrer allgemeineren Form des isotropen Festkörpers mit mehreren Moden angegeben [89, 90]:

$$\prod_{j=1}^N \frac{\omega_{LO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{opt}}. \quad (2.33)$$

Im Fall der Anisotropie sind die Skalare ϵ_0 und ϵ_{opt} durch Matrizen zu ersetzen.

Alternativ können die Resonanzfrequenzen der TO-Moden auch direkt aus den Maxima des Realteils der optischen Leitfähigkeit gewonnen werden [84]. Diese errechnet sich aus ϵ_2 mit:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega). \quad (2.34)$$

Die Resonanzfrequenzen der LO-Moden lassen sich dagegen über die Maxima der Energieverlustfunktion (*dielectric loss function*) bestimmen [84]:

$$\text{Im}(1/\tilde{\epsilon}) = -\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}. \quad (2.35)$$

Aus den Anpassungen mit dem Lorentz-Modell an die dielektrische Funktion können Aussagen über den Ladungstransfer und die Bindungsart in einem Festkörper gemacht werden. Sind die Resonanzfrequenzen der TO- und LO-Moden bekannt, kann die *transversale effektive Ladung* des Systems bestimmt werden [89]:

$$4\pi N \sum_{\kappa} \frac{e_{\kappa}^{*2}}{m_{\kappa}} = \epsilon_{opt} \sum_j (\omega_{LO,j}^2 - \omega_{TO,j}^2), \quad (2.36)$$

N ist die Zahl der Einheitszellen im Einheitsvolumen, m_{κ} die Masse des κ -ten Ions. e_{κ}^* ist die transversale effektive Ladung des κ -ten Ions. Im Fall nur einer einzigen infraroten Mode und einem Ionenpaar vereinfacht sie sich zur sogenannten Bornschen Ladung e_B^* [91]. Die Summation links des Gleichheitszeichens geht dabei über alle Ionen in der Einheitszelle, rechts des Gleichheitszeichens über alle infrarot-aktiven TO-Moden.

Lokales elektrisches Feld und Szigeti-Ladung

In den bisherigen Betrachtungen ist davon ausgegangen worden, daß das von außen auf den Festkörper eingestrahlte elektrische Feld \vec{E}_{ext} ungestört auf ein einzelnes Gitteratom einwirken kann. Tatsächlich können aber der Einfluß der elektrischen Dipolmomente der umgebenden Gitteratome, sowie das elektrische Feld des betrachteten Gitteratoms selbst, durchaus eine Rolle spielen. Zu \vec{E}_{ext} kommen also noch Anteile innerhalb der Probe \vec{E}_{Probe} hinzu, so daß dieses durch ein lokales oder effektives Feld zu ersetzen ist:

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{Probe}}. \quad (2.37)$$

Um die Anteile von \vec{E}_{Probe} zu entwickeln, wird von einer ellipsoiden Probenform ausgegangen. Dies ist in Abb. 2.13 dargestellt. Das zu betrachtende Gitteratom befindet sich im Mittelpunkt einer gedachten Kugel, so daß sich \vec{E}_{Probe} aus den elektrischen Feldern der Dipole innerhalb und außerhalb dieser Kugel zusammensetzt. Der Radius der gedachten Kugel ist dabei um ein Vielfaches grösser als die Gitterkonstante a des Probenmaterials gewählt. Somit kann die Verteilung der Dipole außerhalb der Kugel als kontinuierlich angesehen werden, und der Einfluß der Dipole auf \vec{E}_{Probe} läßt sich durch die so entstehenden Oberflächenladungen und deren Polarisierung beschreiben. Entfernt man die Ladungen innerhalb der gedachten Kugel, entstehen somit zwei Felder. Zwischen der Probenoberfläche und der fiktiven Kugel bildet sich das sogenannte *Entelektrisierungsfeld* (*depolarization field*) \vec{E}_N , und innerhalb der gedachten Kugel das sogenannte *Lorentzfeld* \vec{E}_L . Unter der Annahme, daß die Probe homogen polarisiert ist, gilt für das Entelektrisierungsfeld [85, 87]:

$$\vec{E}_N = -4\pi N \vec{P}. \quad (2.38)$$

Dabei ist N der Entelektrisierungsfaktor. Bei der am meisten benutzten Kugelform der Probe ist $N = 1/3$. Für eine dünne Scheibe senkrecht zu \vec{E}_{ext} ist $N = 1$, parallel zu \vec{E}_{ext} ist $N = 0$. Die Summe aus \vec{E}_{ext} und \vec{E}_N wird auch *makroskopisches elektrisches Feld* \vec{E}_M genannt. Der Unterschied zwischen dem makroskopischen und dem lokalen Feld besteht darin, daß zum makroskopischen Feld alle Dipole in der Probe beitragen, während beim lokalen Feld das herausgegriffene Gitteratom selbst keinen Beitrag liefert.

Unter der Annahme des kugelförmigen Hohlraums gilt für das Lorentzfeld:

$$\vec{E}_L = \frac{4\pi\vec{P}}{3}. \quad (2.39)$$

Die Bestimmung des Entelektrisierungsfaktors N bei dieser Form des Hohlraums läßt sich mit relativ einfachen mathematischen Überlegungen ermitteln [87]. Abweichungen davon, z.B. durch Anisotropien in der Probe, lassen sich nur noch mit komplizierten Reihenentwicklungen lösen [85]. Die Unterschiede beim Entelektrisierungsfaktor sorgen dafür, daß die Polarisierungen für

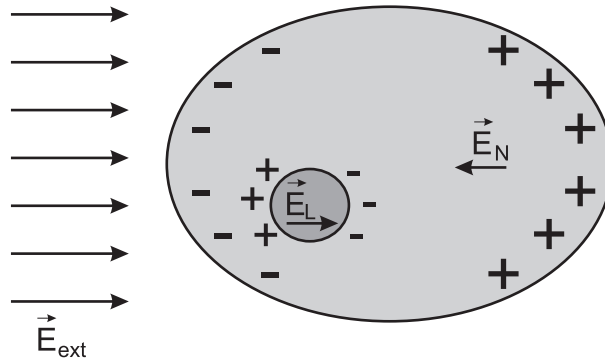


Abbildung 2.13: Zur Berechnung des lokalen elektrischen Feldes am Ort eines Gitteratoms für eine ellipsoidförmige Probe.

TO- und LO-Moden bei ionogenen Bindungen unterschiedlich sind. Dies führt dann zu den im letzten Abschnitt erwähnten unterschiedlichen Resonanzfrequenzen.

Füllt man die gedachte Kugel wieder mit Ladungen auf, so bildet sich ein elektrische Feld innerhalb des Hohlraums, das sogenannte *Eigenfeld (self field)* \vec{E}_S . Im Falle eines einfach kubischen Gitters verschwindet dieses.

Berücksichtigt man den Einfluß des lokalen Felds auf die transversale effektive (bzw. generalisierte Bornsche) Ladung, so geht diese in die sogenannte Szigeti-Ladung über [78, 85]:

$$e_s^* = [3/(\epsilon_{opt} + 2)]e_\kappa^* \quad (2.40)$$

Streng genommen ist diese Gleichung aber nur für ein isotropes Material gültig, da sie aus $N=1/3$ folgt.

2.3 Vielschichtmodell

Liegt die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts in der Größenordnung der Schichtdicke der Filme, kann es zu Interferenzeffekten in den Spektren kommen. Die folgende Theorie geht auf diese Problematik ein und beschreibt einen Formalismus zur Ermittlung der Reflexion und Transmission bei Vielschichtsystemen [92].

2.3.1 Die Fresnelschen Formeln

In Abbildung 2.14 sind die Reflexion und Transmission einer optischen planaren Welle an der Grenzschicht zweier halbumendlicher, homogener, optisch isotroper Materialien mit den komplexen Brechungsindizes \tilde{n}_0 und \tilde{n}_1 skizziert. ϕ_0 ist der Einfallswinkel, ϕ'_0 der Reflexions- und ϕ_1 der Brechungswinkel.

Bei gegebener Amplitude und Polarisierung der einfallenden Welle können mit Hilfe der Stetigkeitsbedingung der Tangentialkomponenten des elektrischen und magnetischen Feldes die Amplituden und Polarisierungen des reflektierten und gebrochenen Lichtstrahls ermittelt werden [78, 93]. Jede beliebige Polarisierung, wie auch deren Amplituden, werden dazu in eine senkrechte (s) und parallele (p) Komponente zur Einfallsebene zerlegt. Daraus erhält man die komplexen Amplituden für die jeweiligen Komponenten des elektrischen Feldvektors bezüglich des einfallenden (E_{is}, E_{ip}), reflektierten (E_{rs}, E_{rp}) und gebrochenen (E_{ts}, E_{tp}) Strahls. Aus den Verhältnissen der Amplituden folgen die nach A. J. FRESNEL benannten Formeln [78, 93]:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \phi_1}, \quad (2.41)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1}, \quad (2.42)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \phi_1}, \quad (2.43)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1}, \quad (2.44)$$

mit den Reflexions- r und Transmissionskoeffizienten t für die s - und p -Polarisation. Durch Vertauschen von \tilde{n}_0 und \tilde{n}_1 in den Gleichungen 2.41 - 2.44 läßt sich ebenfalls zeigen, daß die Beziehungen:

$$r_{10} = -r_{01} \quad (2.45)$$

und

$$t_{10} = \frac{1 - r_{01}^2}{t_{01}} \quad (2.46)$$

für die beiden Polarisierungen s und p gelten [78, 93].

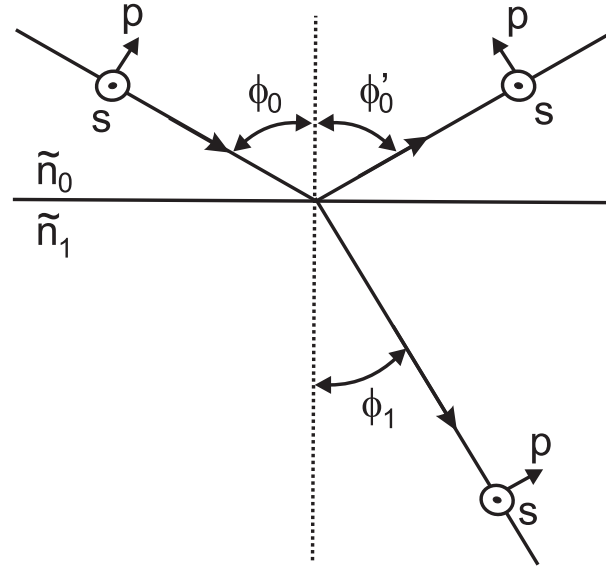


Abbildung 2.14: Reflexion und Transmission von ebenen Wellen an der Grenzschicht zweier halbunendlicher, optisch isotroper Materialien für den Fall $\tilde{n}_0 < \tilde{n}_1$. Das einfallende, reflektierte und durchgelassene Licht liegen in einer Ebene. Die Buchstaben s und p beschreiben die senkrechte und parallele Polarisationsrichtung.

Gemessen werden in der Regel das Reflexions-, Absorptions- und Transmissionsvermögen (R , A , T). Zwischen diesen drei Größen herrscht die Beziehung:

$$R + T + A = 1. \quad (2.47)$$

R kann direkt durch $R = rr^*$ berechnet werden. r^* ist das konjugiert Komplexe von r . T folgt bei verschwindender Absorption aus [94]:

$$T = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0} t^2. \quad (2.48)$$

Schließlich sei noch auf einen sehr speziellen aber praktisch häufig benutzten Fall hingewiesen, der aus den Fresnelschen Formeln folgt. Es handelt sich um das Reflektionsvermögen bei senkrechter Inzidenz am absorbierenden, halbunendlich dicken Medium. Dieses ist durch die folgende Formel gegeben:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2.49)$$

2.3.2 Reflexion und Transmission an einfachen Dünnschichtsystemen

Als nächstes soll auf eine planparallele Schicht mit geringer Filmdicke eingegangen werden. Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, wird von einem Film (1) mit der Dicke d_1 und mit einem Brechungsindex \tilde{n}_1 ausgegangen, der sich zwischen einem halbunendlichen Umgebungsmedium (0) mit Brechungsindex \tilde{n}_0 und einem Substrat (2) mit dem Brechungsindex \tilde{n}_2 befindet. Alle drei Medien seien optisch isotrop. Die einfallende Welle sei dabei linear entweder s - oder p -polarisiert.

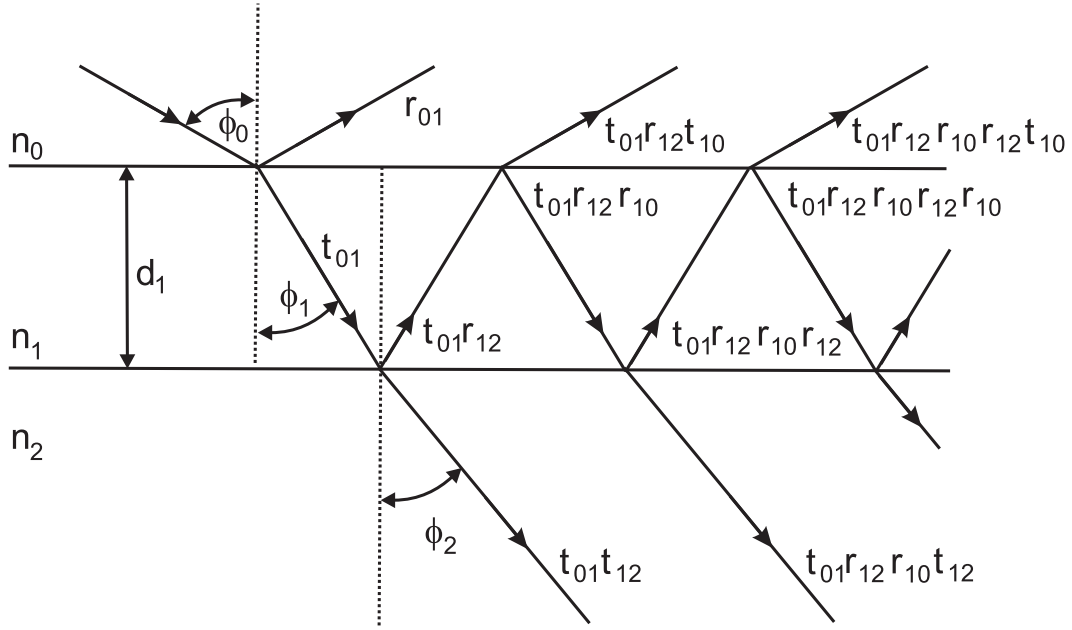


Abbildung 2.15: Reflexion und Transmission einer planaren Welle an einem Dreischichtsystem (Luft-Film-Substrat) unter schiefe Einfall. d_1 ist die Filmdicke, ϕ_0 der Einfallswinkel und ϕ_1 bzw. ϕ_2 sind die Brechungswinkel im Film und Substrat. Zur Beschreibung der Fresnelkoeffizienten siehe Text.

Sie trifft zunächst auf die 0-1-Grenzfläche und wird dort, gemäß den Fresnelschen Formeln reflektiert und gebrochen. Der gebrochene Teil wird dann an der 1-2-Grenzfläche erneut partiell reflektiert und gebrochen. Zwischen der 1-0- und 1-2-Grenzfläche kommt es somit zu Mehrfachreflexionen. Ferner sei bei den so entstehenden Teilwellen vorausgesetzt, daß sie sich kohärent überlagern.

Der Fresnel-Reflexionskoeffizient für die 0-1-Grenzfläche wird mit r_{01} bzw. der Transmissionskoeffizient mit t_{01} angegeben (unabhängig ob die Welle s - oder p -polarisiert ist). Die Indizierung der übrigen Fresnel-Koeffizienten erfolgt analog. Die komplexen Amplituden der reflektierten Teilwellen in Medium 0 sind somit durch r_{01} , $t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}$, $t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta}$, $t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta}$, ... und die Amplituden der gebrochenen Teilwellen in Medium 2 durch $t_{01}t_{12}e^{-i\beta}$, $t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta}$, $t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta}$, ... gegeben, wobei β einen Phasenwinkel beschreibt. Dieser Phasenwinkel, auch Filmphasendicke genannt, berücksichtigt den Phasenwechsel beim einmaligen Durchgang der Welle von einer Grenzfläche zur anderen durch das Medium 1 (Film). Er ist gegeben durch:

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \tilde{n}_1 \cos \phi_1, \quad (2.50)$$

mit der Wellenlänge λ . Die Addition der Teilwellen ergibt dann die Amplitude E_r der Gesamtreflexion:

$$E_r = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (2.51)$$

Gleichung 2.51 ist eine unendliche geometrische Reihe und kann auch geschrieben werden als:

$$E_r = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}, \quad (2.52)$$

bzw. mit Substitution durch die Gleichungen 2.45 und 2.46 als:

$$E_r = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}. \quad (2.53)$$

Der Ansatz als unendliche geometrische Reihe geht dabei davon aus, daß die laterale Ausdehnung des Films sehr viel größer als die Schichtdicke d_1 ist, so daß die Partialwellen im Film nahezu unendlich mal miteinander interferieren können. Die Gesamtamplitude E_t der gebrochenen durchgehenden Welle berechnet sich jetzt ähnlich:

$$E_t = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots \quad (2.54)$$

Auch hier läßt sich die unendliche geometrische Reihe schreiben als:

$$E_t = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}, \quad (2.55)$$

wobei auch hier Gleichung 2.45 zur Hilfe genommen wurde. Die beiden Gleichungen 2.51 und 2.54 gelten jeweils für s - als auch p -Polarisation des Lichts. Streng genommen setzt dieses Modell glatte parallele Grenzflächen voraus. Oberflächenrauigkeit, Inhomogenität und Anisotropie werden nicht berücksichtigt. Um diese Effekte einzubinden, muß die Theorie erweitert werden [92].

2.3.3 Transmission und Reflexion an Multischichtsystemen

Die Erweiterung des im letzten Abschnitt beschriebenen Dreischichtsystems zu einem Multischichtsystem erfolgt durch spezielle Matrixformalismen. Der Fall der optisch isotropen und planaren Multischichten kann durch einen 2×2 -Matrixformalismus dargestellt werden [95, 96].

Ein Stapel aus m Multischichten zwischen zwei halbusendlichen Materialien 0 und $m + 1$ ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Die j -te Schicht besitzt jeweils die Dicke d_j und den komplexen Brechungsindex \tilde{n}_j . Eine einfallende monochromatische, planare Welle im Medium 0 erzeugt eine dort reflektierte Welle, sowie eine resultierende gebrochene Welle im Medium $m + 1$. Die Welle sei dabei wieder s - oder p -polarisiert. Das Gesamtfeld der Welle in einer einzelnen Schicht j läßt sich wiederum in einen gebrochenen (t) und reflektierten (r) Anteil zerlegen. Die komplexen Amplituden $E_t(z)$ und $E_r(z)$ der beiden Wellen an der Stelle z können als ein Vektor dargestellt werden:

$$\vec{E}(z) = \begin{pmatrix} E_t(z) \\ E_r(z) \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

Betrachtet man die Felder zwischen zwei beliebigen Ebenen z' und z'' , so sind die Felder $\vec{E}(z')$ und $\vec{E}(z'')$ durch eine 2×2 -Matrixtransformation verknüpft:

$$\begin{pmatrix} E_t(z') \\ E_r(z') \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_t(z'') \\ E_r(z'') \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

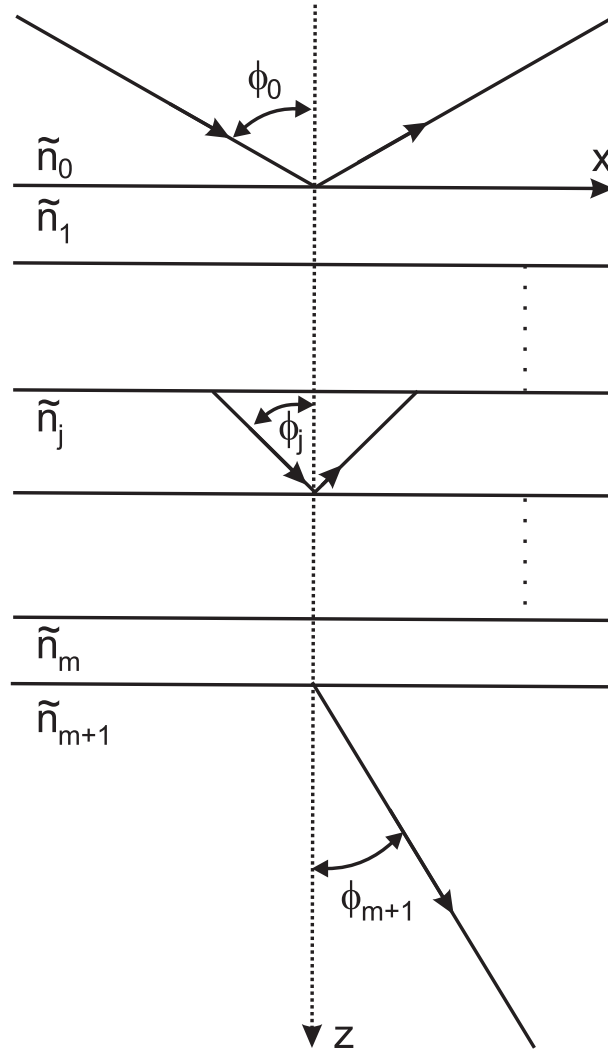


Abbildung 2.16: Reflexion und Transmission von planaren Wellen an einem Multischichtsystem.

bzw. in Kurzschreibweise:

$$\vec{E}(z') = \mathbf{S} \vec{E}(z''). \quad (2.58)$$

\mathbf{S} wird als Streumatrix definiert. Sie lässt sich in die Grenzschnittmatrizen $\mathbf{I}_{(j-1)j}$ und Schichtmatrizen \mathbf{L}_j zerlegen. Speziell im Fall des gesamten Vielschichtsystems ($j = 0, 1, 2, \dots, m$) bestimmt sie sich durch folgende Matrixmultiplikation:

$$\mathbf{S} = \mathbf{I}_{01} \mathbf{L}_1 \mathbf{I}_{12} \mathbf{L}_2 \dots \mathbf{I}_{(j-1)j} \mathbf{L}_j \dots \mathbf{L}_m \mathbf{I}_{m(m+1)}. \quad (2.59)$$

Die Form der Grenzschnittmatrizen $\mathbf{I}_{(j-1)j}$ beschreibt das Reflexions- und Transmissionsverhalten an der Grenzschnitt zweier Medien. Sie lässt sich aus der Beziehung der Fresnel-Koeffizienten und dem Einfall der Welle von beiden Seiten der Grenzschnitt bestimmen. Als resultierende Form erhält man:

$$\mathbf{I}_{(j-1)j} = \frac{1}{t_{(j-1)j}} \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j} \\ r_{(j-1)j} & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.60)$$

Die Schichtmatrizen \mathbf{L}_j berücksichtigen die Transmission durch eine Schicht der Dicke d_j mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}_j :

$$\mathbf{L}_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix}, \quad (2.61)$$

wobei β_j wiederum den Phasenwechsel in der Schicht j beschreibt (vgl. mit Gleichung 2.50):

$$\beta_j = 2\pi \frac{d_j}{\lambda} \tilde{n}_j \cos \phi_j, \quad (2.62)$$

Angewandt auf das in Abbildung 2.16 dargestellte Problem ergeben sich die Gleichung:

$$\begin{pmatrix} E_{t,0} \\ E_{r,0} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{t,m+1} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.63)$$

bzw. die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten:

$$r = \frac{E_{r,0}}{E_{t,0}} = \frac{S_{21}}{S_{11}}, \quad (2.64)$$

$$t = \frac{E_{t,m+1}}{E_{t,0}} = \frac{1}{S_{11}}. \quad (2.65)$$

Beide Gleichungen gelten jeweils für s - oder p -Polarisation.

Um z.B. den Einfluß von Anisotropien oder Oberflächenrauigkeiten zu berücksichtigen, existieren Erweiterungen dieses Modells zu einem 4×4 -Matrixformalismus [92].

2.4 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Der infrarote Spektralbereich (IR) ist der Teil des optischen Spektrums, der im wesentlichen zwischen den Wellenlängen $\lambda = 780 \text{ nm}$ und 1 mm liegt. Er läßt sich in drei weitere Teilbereiche zerlegen, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Die optische Spektroskopie im infraroten Spektralbereich mit dispersiven Bauelementen wie Prismen oder Gittern wird dabei durch geringe Dispersion oder Absorptionskanten im Prismenmaterial, sowie große bauliche Abmessungen des Gitters und daraus folgende schlechte Auflösungsverhältnisse deutlich erschwert [82]. Um dennoch eine hinreichende spektrale Auflösung zu erreichen, muß man kleine Spaltbreiten am Monochromator verwenden und bekommt somit kleine Intensitäten auf dem Detektor. Eine weitaus etabliertere Methode ist daher die Interferometrie. Hier entfällt der Nachteil der Intensitätsschwäche durch den sogenannten *Jacquinot*- oder auch Durchlässigkeits- (*throughput*) Vorteil, der zeigt, daß die Auflösung des Spektrums von der Spaltbreite unabhängig ist [97, 98]. Ein zusätzlicher Vorteil der Interferometrie ist auch die sehr kurze Meßdauer zur Aufnahme eines Spektrums, der sogenannte *Fellgett*- oder auch *Multiplex*-Vorteil [97, 98]. Beides macht die Interferometrie zu einer sehr leistungstarken Meßmethode, um Schaltvorgänge von YH_x -Filmen zu untersuchen.

2.4.1 Das Interferogramm

Das Verfahren interferometrischer Meßmethoden beruht auf dem Prinzip des Michelson-Interferometers, das A. A. MICHELSON 1882 entwickelt hat, um die seinerzeit diskutierte Lichtäthertheorie zu widerlegen. Der schematische Aufbau dieser Apparatur ist in Abb. 2.17 dargestellt. Dabei wird polychromatisches Licht aus einer Lichtquelle Q mit einer Linse L_1 parallel auf einen Strahlteiler ST abgebildet. ST reflektiert im Idealfall eine Hälfte des auftreffenden Lichts in einem Winkel von 90° auf den Spiegel S_2 . Die andere Hälfte durchdringt ST und trifft auf den Spiegel S_1 . S_1 ist dabei feststehend im Abstand l von ST angebracht, wohingegen S_2 in z -Richtung beweglich ist, so daß sein Abstand $(l+z)$ zu ST um z variiert. Die beiden Teilstrahlen werden von den jeweiligen Spiegeln zurück auf ST reflektiert, von wo sie erneut zu einer Hälfte reflektiert, zur anderen Hälfte durchgelassen werden. Insgesamt werden also im Idealfall 50% der Strahlung auf den Detektor D und die restlichen 50% zurück auf Q abgebildet. In D entsteht dabei ein Interferenzbild der beiden Teilstrahlen, dessen Intensität $I'(z)$ von der Stellung der beiden Spiegel zueinander abhängt. Die Funktion $I'(z)$ wird das *Interferogramm* genannt.

Der optische Wegunterschied zwischen den beiden Teilstrahlen erzeugt dabei einen Gangunterschied von $\delta = 2z$, was direkt aus den jeweiligen zurückgelegten optischen Wegen $2l$ und $2(l+z)$ folgt. Bei gegebener Wellenlänge λ kommt es gemäß den Interferenzbedingungen bei $\delta = n\lambda$ zu konstruktiver und bei $\delta = (2n+1)\lambda/2$ zu destruktiver Interferenz ($n = 0, 1, 2, \dots$). Die an D detektierte Intensität $I(\delta)$ als Funktion des Gangunterschiedes läßt sich somit schreiben als:

	$\nu(\text{THz})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\mu\text{m})$	$E(\text{eV})$
fernes Infrarot (FIR)	0,3 - 6	10 - 200	1000 - 50	0,0012 - 0,0025
mittleres Infrarot (MIR)	6 - 100	200 - 3333	50 - 3	0,0025 - 0,413
nahes Infrarot (NIR)	100 - 385	3333 - 12820	3 - 0,78	0,413 - 1,590

Tabelle 2.1: Einteilung des infraroten Spektralbereichs in Frequenz ν , Wellenzahl $\bar{\nu}$, Wellenlänge λ und Photonenenergie E gemäß DIN 5030, Teil 2.

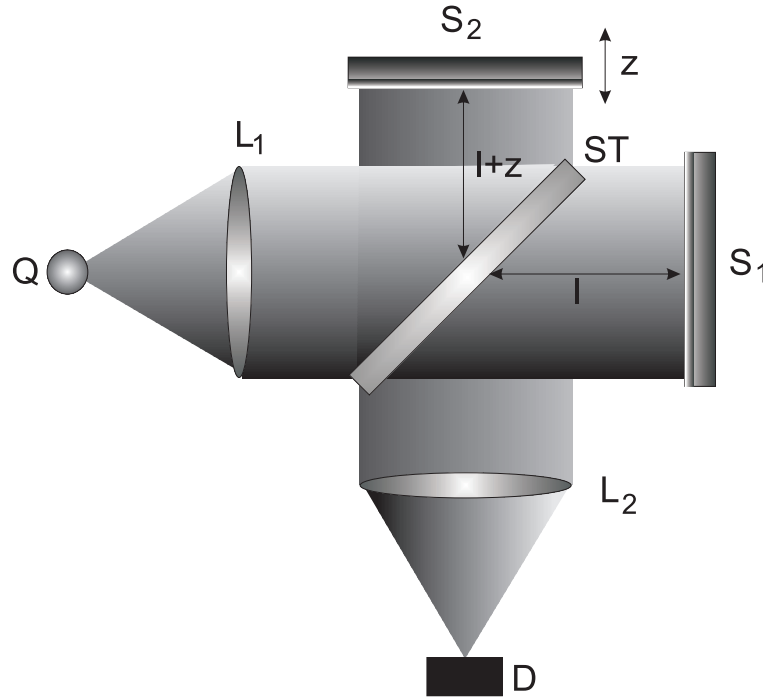


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. Q: Lichtquelle, L_1 , L_2 : Linse, S_1 : feststehender Spiegel, S_2 : beweglicher Spiegel, ST: Strahlteiler, D: Detektor, z : Spiegelverschiebung

$$I(\delta) = \int_{\bar{\nu}=0}^{\bar{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\bar{\nu}) [1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)] d\bar{\nu}. \quad (2.66)$$

Dabei ist $\bar{\nu}$ die Frequenz in Wellenzahleinheiten ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) und $B(\bar{\nu})$ repräsentiert das Spektrum, wobei hier Größen wie z.B. die Leistung der Strahlungsquelle Q oder die Empfindlichkeit des Detektors D eingehen. Bei der Aufnahme der Spektren liefert nur der modulierte Term einen Anteil [98], so daß sich das eigentliche Interferogramm als

$$I(\delta) = \int_{\bar{\nu}=0}^{\bar{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (2.67)$$

schreiben läßt. Aus Gleichung 2.67 wird deutlich, daß für $\delta = 0$ konstruktive Interferenz stattfindet, so daß an dieser Spiegelposition maximale Intensität im Interferogramm auftritt. Diese Position wird auch Weißlichtposition (*centerburst*) genannt. Beispiele für verschiedene Interferogramme sind in den Abb. 2.18 und 2.19 dargestellt.

2.4.2 Berechnung des Spektrums

Fourier-Transformation

Die Umrechnung des Interferogramms in ein Spektrum erfolgt mittels einer mathematischen Methode, die J. B. FOURIER entwickelt hat und daher Fourier-Transformation heißt. Die Idee beruht auf dem Theorem, daß jede Funktion als Summe oder Integral von Sinus- oder Kosinustermen entwickelt werden kann, sofern sie überall beschränkt und stückweise monoton ist [99]. Die Anwendung der Fourier-Transformation speziell auf Gleichung 2.67 ergibt:

$$F[I(\delta)] = B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.68)$$

Da $B(\bar{\nu})$ eine symmetrische Funktion ist, lassen sich die Integrationsgrenzen folgendermaßen verschieben :

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.69)$$

Anhand der Integrationsgrenzen in Gleichung 2.69 sieht man, daß es genügt, ein einseitiges Interferogramm aufzunehmen. Die Abbildungen 2.18 und 2.19 zeigen verschiedene Beispiele für Interferogramme und deren daraus resultierende Spektren.

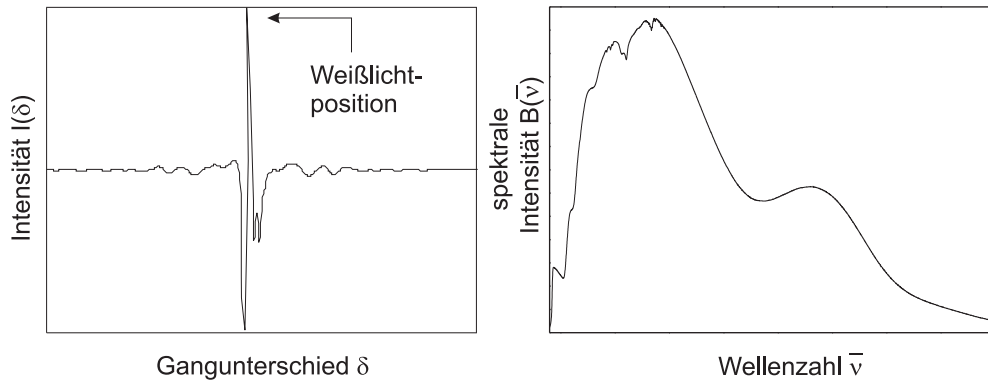


Abbildung 2.18: Links: Das gemessene Interferogramm einer polychromatischen Lichtquelle. Die Weißlichtposition gibt die Position an, wo der Gangunterschied $\delta = 0$ ist. Rechts: Das mit der Fourier-Transformation zugehörige errechnete Spektrum.

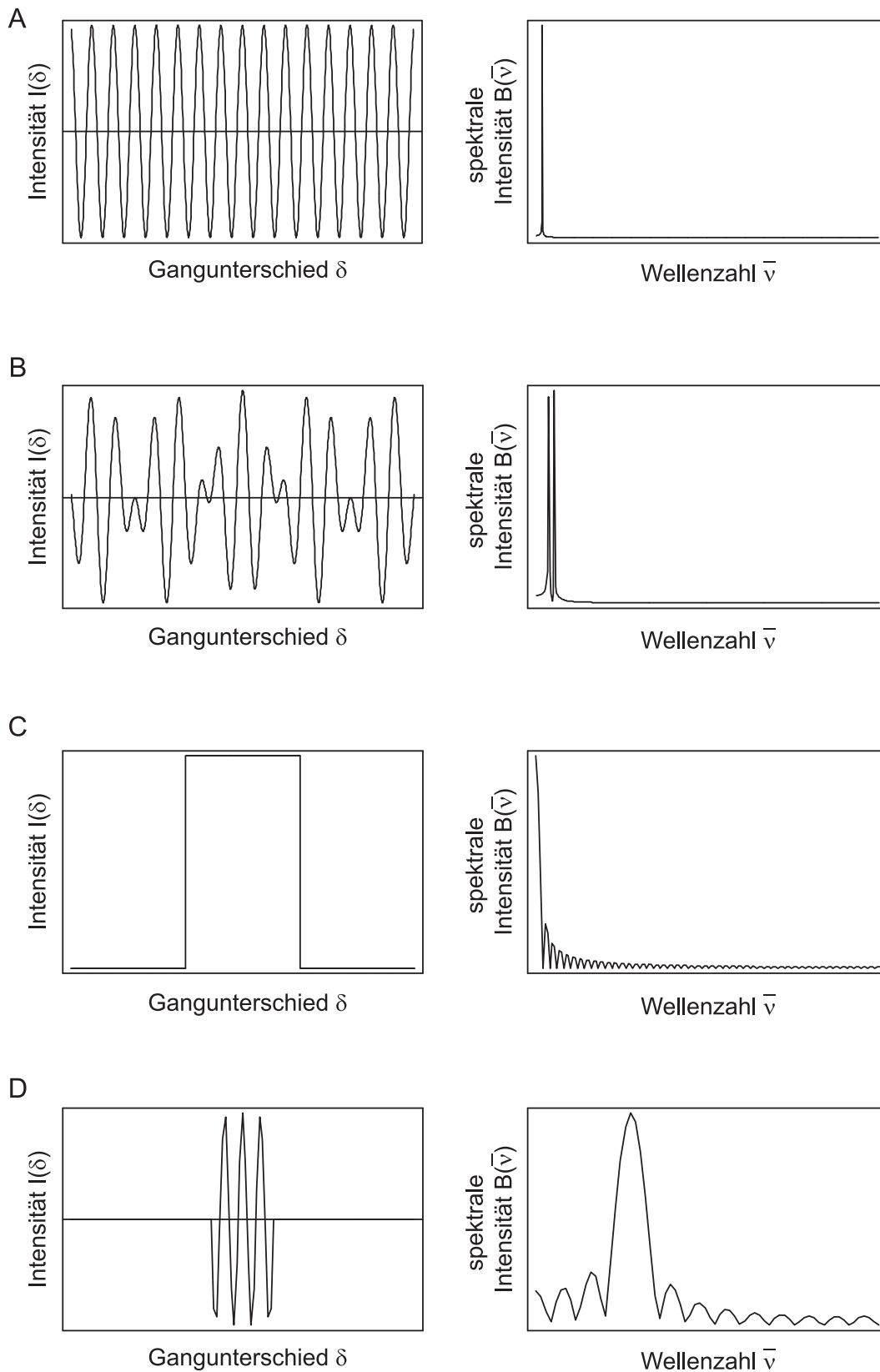


Abbildung 2.19: Beispiele für Interferogramme (links) und die zugehörigen Spektren (rechts). (A) Kosinus- bzw. Sinusform des Interferogramms. Das Spektrum entspricht einer monochromatischen Linie. (B) Überlagerung zweier Kosinusformen, deren Transformation zwei monochromatische Linien ergibt. (C) Interferogramm und Spektrum einer Rechteckfunktion. (D) Faltung einer Rechteck- mit einer Sinusfunktion. Dies entspricht einer monochromatischen Strahlungsquelle bei endlicher Spiegelverschiebung.

Instrumentelle Linienform und Auflösungsvermögen

Theoretisch sollte gemäß Gleichung 2.69 die Strecke z des beweglichen Spiegels aus Abb. 2.17 unendlich sein. Praktisch scheitert diese Vorgabe zum einen an der Kohärenzlänge des Lichtes, zum anderen an einer technischen Realisierung. Das Interferogramm wird also immer an einer bestimmten Stelle abgeschnitten. Mathematisch äußert sich dies in der Multiplikation des Interferogramms mit einer Rechteckfunktion (*boxcar*) $r(\delta)$ [99], sowie der Faltung ihrer Transformaten in der Spektraldomäne. Daraus ergibt sich für die Fouriertransformierte der Rechteckfunktion die sogenannte sinc-Funktion [98]:

$$\text{sinc}(\delta_{max}) = F[r(\delta_{max})] = 2\delta_{max} \frac{\sin(2\pi\bar{\nu}\delta_{max})}{2\pi\bar{\nu}\delta_{max}}, \quad (2.70)$$

wobei δ_{max} der maximal mögliche optische Gangunterschied ist. Betrachtet man jetzt die Multiplikation einer Sinusfunktion, was einer monochromatischen Linie im Spektrum entspricht, mit einer Rechteckfunktion, wie in Abb. 2.19 D dargestellt ist, so erkennt man deutlich abfallende Oszillationen, die neben dem Hauptmaximum zu beiden Seiten auftreten. Zusätzlich zeigt die ursprünglich infinitesimal schmale Linie des monochromatischen Lichts (s. Abb. 2.19 A) nun die Form einer sinc-Funktion, womit auch eine Verbreiterung der Struktur einhergeht. Man nennt diese durch die Fouriertransformation erzeugte Linienprofilfunktion auch instrumentelle Linienform (*instrumental line shape*, ILS). Die Verbreiterung der instrumentellen Linienform wirkt sich dabei auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers aus, das mit δ_{max} folgendermaßen verknüpft ist [97, 98]:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\delta_{max}}. \quad (2.71)$$

Zusätzlich erschweren die neben dem Hauptmaximum vorhandenen Oszillationen die Intensitätsauswertung des Spektrums. Darauf soll im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden.

Apodisierung und Selbstapodisierung

Anders als bei den konventionellen dispersiven Spektroskopie-Methoden hat man in der Fourier-spektroskopie die Möglichkeit, direkten Eingriff auf die instrumentelle Linienform des Spektrometers zu nehmen. Dies geschieht durch das Verfahren der *Apodisierung*. Der Begriff Apodisierung stammt von dem griechischen Wort „ $\alpha\pi\omicron\delta$ “ und bedeutet „entfernen der Füße“. Unter den Füßen versteht man die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Oszillationen abseits des Hauptmaximums. Tatsächlich produzieren diese Oszillationen eine Abnahme oder ein „Leck“ (*leakage*) der spektralen Intensität, da diese sich nicht nur im Hauptmaximum konzentriert, sondern über die einzelnen Oszillationen verteilt. Um diesen Intensitätsverlust zu minimieren, d.h. die Oszillationen zu unterdrücken, verwendet man in der Fourier-Spektroskopie sogenannte Apodisierungsfunktionen, mit denen das Interferogramm multipliziert wird. Ein Nachteil der Apodisierungsfunktionen äußert sich allerdings darin, daß die Linienbreiten der Fouriertransformierten der Apodisierungsfunktionen größer sind als die der aus der Rechteckfunktion erzeugten sinc-Funktion. So ist z.B. die Halbwertsbreite der sinc^2 -Funktion, die die Fouriertransformierte der Dreiecksfunktion³ ist, ca. 1,3 mal so groß wie die Linienbreite der sinc-Funktion. Es ist daher

³Die Apodisierung mit der Dreiecksfunktion ergibt die instrumentelle Linienform, die der Spalt eines Gitterspektrometers erzeugt.

wichtig in der Fourierspektroskopie eine geeignete Apodisierungsfunktion zu finden, die einerseits die störenden Oszillationen unterdrückt, andererseits die instrumentelle Linienform nicht zu sehr verbreitert. Eine Auswahl an Apodisierungsfunktionen, sowie deren Beschreibung ist in einem Artikel von F. J. HARRIS [100] dargestellt. Wann welche Apodisierungsfunktion benutzt werden soll, hängt von der physikalischen Fragestellung des Experiments ab. Der Einsatz der Rechteckfunktion ist nur dann sinnvoll, wenn man sehr schmale Strukturen im Spektrum untersuchen will, da sie mit $0,605/\delta_{max}$ die beste Auflösung besitzt. Dies macht z.B. bei der Untersuchung von Rotationsbanden in Gasen Sinn. Ist die Frage der Auflösung nicht so sehr entscheidend, da in dem Spektrum sehr breite Strukturen erscheinen, so sollte die Blackman-Harris-Funktion gewählt werden. Sie besitzt eine Auflösung von $1,000/\delta_{max}$. In dieser Arbeit wurde speziell die 3-Term Blackman-Harris-Funktion (BH) verwendet. Diese ist folgendermaßen gegeben:

$$BH(x) = A_0 + A_1 \cos(\pi n/\delta_{max}) + A_2 \cos(\pi 2n/\delta_{max}), \quad (2.72)$$

mit $n = 0, 1, \dots, \delta_{max}$. Die Parameter $A_0 - A_2$ sind so optimiert, daß in erster Linie die nächsten Nachbaroszillationen des Hauptmaximums geglättet werden:

3-Term-BH	
A_0	0,42323
A_1	0,49755
A_2	0,07922

Ein weiterer wichtiger Effekt, der Einfluß auf die instrumentelle Linienform hat, ist die sogenannte *Selbstapodisierung*. Durch die räumliche Ausdehnung der Lichtquelle und die endliche Ausdehnung der Apertur kann kein wirklich paralleles Lichtbündel durch den Strahlteiler und auf die Spiegel gelangen. Hier kommt es zu einem Divergenzwinkel α zwischen den einzelnen Teilstrahlen des gesamten Strahlbündels. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich für kleine α in Abhängigkeit von der Auslenkung l des beweglichen Spiegels S_2 in Abb. 2.17 folgender relativer Gangunterschied δ' :

$$\delta' = l\alpha^2. \quad (2.73)$$

Immer wenn δ' zwischen den Teilstrahlen gerade eine halbe Wellenlänge des Lichts beträgt, kommt es zur Auslöschung, wobei mit zunehmendem Spiegelweg l immer mehr Teilstrahlen miteinander in destruktive Interferenz treten, d.h. bei hohen Gangunterschieden wird die Intensität auf dem Detektor deutlich kleiner. Nach dem Überschreiten einer bestimmten Weglänge verschwindet sie dann völlig. In diesem Fall bringt so eine Verlängerung des Spiegelwegs auch keinen Auflösungsgewinn (vgl. mit Gleichung 2.71). Um eine bestimmte Auflösung $\Delta\bar{\nu}$ zu erreichen, muß bei kleiner werdender Wellenlänge auch der Divergenzwinkel α kleiner werden. Für die maximale Auflösung $\Delta\bar{\nu}_{max}$ bei einer maximalen Wellenlänge λ_{max} bzw. minimalen Wellenzahl $\bar{\nu}_{max} = 1/\lambda_{max}$ ergibt sich so ein maximaler Divergenzwinkel α_{max} mit:

$$\begin{aligned} l\alpha_{max}^2 &= \frac{\alpha_{max}^2}{2\Delta\bar{\nu}} = \frac{1}{2\bar{\nu}_{max}}, \\ \alpha_{max} &= \sqrt{\frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_{max}}}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Um den Effekt der Selbstapodisierung zu vermindern, sollten die in der Messung verwendeten Aperturen hinreichend klein sein, unter der Berücksichtigung, daß noch genügend Intensität am Detektor ankommt und das Signal-Rausch-Verhältnis nicht zu schlecht wird. Desweiteren hat die Strahldivergenz auch noch einen weiteren unangenehmen Nebeneffekt auf die Position von Absorptionslinien im Spektrum. Durch den zusätzlichen Gangunterschied δ' der Teilstrahlen entstehen unterschiedliche Interferogramme. In der Spektraldomäne äußert sich dies durch eine Wellenzahlverschiebung der im Spektrum enthaltenen Strukturen.

2.4.3 Die diskrete Fourier-Transformation

Digitalisierung und Nyquist-Theorem

Die praktische Aufnahme des Interferogramms erfolgt heutzutage in der Regel mittels eines Computers über das digitalisierte Auslesen des Detektors (*sampling*). Die Messwerte werden somit nicht kontinuierlich, sondern in N kleinen äquidistanten Intervallen $\Delta\delta$ eingelesen. Dieser Prozeß entspricht mathematisch einer Multiplikation des kontinuierlichen Interferogramms mit einer Shah-Funktion (benannt nach dem kyrillischen Buchstaben Shah) [97]. Das unendliche Integral aus Gleichung 2.69 geht somit über in eine endliche Summe:

$$B(k \cdot \Delta\bar{\nu}) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta\delta) \cos(2\pi nk/N), \quad (2.75)$$

mit der Zahl der digitalisierten Meßpunkte N und den ganzen Zahlen $n, k = 0, 1, 2, \dots, N-1$. Desweiteren sind die kontinuierlichen Variablen δ und $\bar{\nu}$ in Gleichung 2.69 durch eine diskrete Anzahl Stützstellen $n \cdot \Delta\delta$ und $k \cdot \Delta\bar{\nu}$ ersetzt worden. Zwischen den Intervallen $\Delta\bar{\nu}$ und $\Delta\delta$ besteht dabei folgende Korrelation:

$$\Delta\bar{\nu} = 1/(N \cdot \Delta\delta). \quad (2.76)$$

Gleichung 2.75 beschreibt die diskrete Fourier-Transformation. Dabei ist zu beachten, daß bei der Digitalisierung kein Informationsverlust auftritt. Gemäß dem *Nyquist-Theorem* ist dies erfüllt, wenn die Digitalisierungsfrequenz einer sinusartigen zeit- oder frequenzabhängigen Funktion mindestens doppelt so groß wie die Bandbreite ist [97, 98]. Unter der Bandbreite versteht man dabei die Differenz aus maximaler ($\bar{\nu}_{max}$) und minimaler Wellenzahl ($\bar{\nu}_{min}$) des Meßbereichs.

Zerofilling

Die diskrete Fouriertransformation ist ein Näherungsverfahren der kontinuierlichen Fouriertransformation. Insofern kann es bei der Anwendung zu Effekten kommen, die sich in Form von Artefakten in den Spektren äußern können. Eines dieser Artefakte ist der sogenannte Lattenzaun-Effekt (*picket-fence effect*). Der Lattenzaun-Effekt tritt auf, wenn das Interferogramm Frequenzen enthält, die nicht mit den Stützstellen $k \cdot \Delta\bar{\nu}$ der diskreten Fouriertransformation zusammenfallen. Ist dies der Fall, erscheint das Spektrum als ob man es durch einen Lattenzaun betrachtet, da spektrale Anteile hinter den „Latten“, den Stützstellen $k \cdot \Delta\bar{\nu}$, liegen. Dies kann schlimmstenfalls zu einer Intensitätsreduzierung von 36% führen [98]. Insbesondere bei sehr schmalen Strukturen, z.B. diskreten Linien, im Spektrum kann sich dieser Effekt negativ auswirken. Zur Abhilfe bei

Auftreten dieses Effekts gibt es das sogenannte *zerofilling*. Dabei werden an die Enden des Interferogramms mehrere Nullen gehängt, was einer Interpolation in der Spektraldomäne entspricht, ohne die Linienform oder Auflösung zu verändern. Somit wird eine Erhöhung der Punkte pro Wellenzahl im Spektrum erzielt. Normalerweise beträgt die Zahl der angehängten Nullen $(2^{n-1}) \times N$, für $n = 1, 2, 3, \dots$. N ist dabei die Zahl der Stützstellen.

Aliasing

Ein weiteres Artefakt der diskreten Fouriertransformation ist das sogenannte *aliasing*. Normalerweise erwartet man bei N eingelesenen Punkten des Interferogramms nach der Transformation auch ein Spektrum aus N Punkten. Tatsächlich findet man aber innerhalb des Intervalls der N Punkte nicht nur ein Spektrum, sondern auch das zugehörige Spiegelbild des Spektrums (s. Abb. 2.20 (B), wenn (A) das erwartete Spektrum darstellt). Es beinhalten also nur die ersten $N/2$ Punkte des Spektrums die gewünschte Information. Betrachtet man die Spektraldomäne über die N Punkte hinaus, so stellt man fest, daß sich die spiegelsymmetrische N -Punkt-Sequenz endlos periodisch reproduziert (s. Abb. 2.20 (C)). Diese Fortsetzung nennt man Aliasing. Die Wellenzahl, die die Spiegelachse beschreibt ist die sogenannte Nyquist- oder Faltungs-Wellenzahl $\bar{\nu}_f$ [97, 98]. Für sie gilt:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_f &= (N/2) \cdot \Delta\bar{\nu} \\ &= 1/(2 \cdot \Delta\delta).\end{aligned}\tag{2.77}$$

Problematisch wird die Spektrenberechnung bezüglich des Aliasing, wenn sich das gewünschte Spektrum und sein Spiegelbild überlappen. Dies tritt auf, wenn die maximale Wellenzahl des Meßbereichs $\bar{\nu}_{max}$ die Nyquist-Wellenzahl überschreitet und das Signal dort nicht verschwindet. In diesem Fall wird z.B. die Information die bei $\bar{\nu}_f + \Delta\bar{\nu}$ erfaßt wird, durch die Faltung im Spektrum auch bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_f - \Delta\bar{\nu}$ auftauchen. In dem Spektrum wird somit ein zusätzliches Signal bei einer falschen Wellenzahl erzeugt. Dem Aliasing-Problem kann begegnet werden, indem man, wie man in Gleichung 2.77 sieht, $\Delta\delta$ sehr klein werden läßt. Dadurch wird die Nyquist-Wellenzahl $\bar{\nu}_f$ im Spektrum heraufgesetzt.

2.4.4 Phasenkorrektur

Prinzipiell sollte das Interferogramm spiegelsymmetrisch zum Gangunterschied $\delta = 0$ sein. Durch unterschiedliche instrumentelle Einflüsse, sogenannte *Phasenfehler*, kann es allerdings passieren, daß Asymmetrien auftauchen. Diese haben im wesentlichen zwei Ursachen: Zum einen ist es möglich, daß der erste Datenpunkt nicht genau bei $\delta = 0$, sondern in einer Umgebung ϵ digitalisiert wird. Dies kann z.B. mit der Ungenauigkeit der Positionierung des Spiegels zusammenhängen. Desweiteren können optische und elektronische Bauteile eine wellenzahlabhängige Phasenverschiebung $\Theta(\bar{\nu})$ hervorrufen. Man nennt dies dann auch *intrinsische Asymmetrie*. Das Interferogramm ändert sich dadurch wie folgt:

$$I(\delta) = \int_{\bar{\nu}=0}^{\bar{\nu}=\infty} \frac{1}{2} B(\bar{\nu}) [\cos(2\pi\bar{\nu}(\delta - \epsilon) - \Theta(\bar{\nu}))] d\bar{\nu}.\tag{2.78}$$

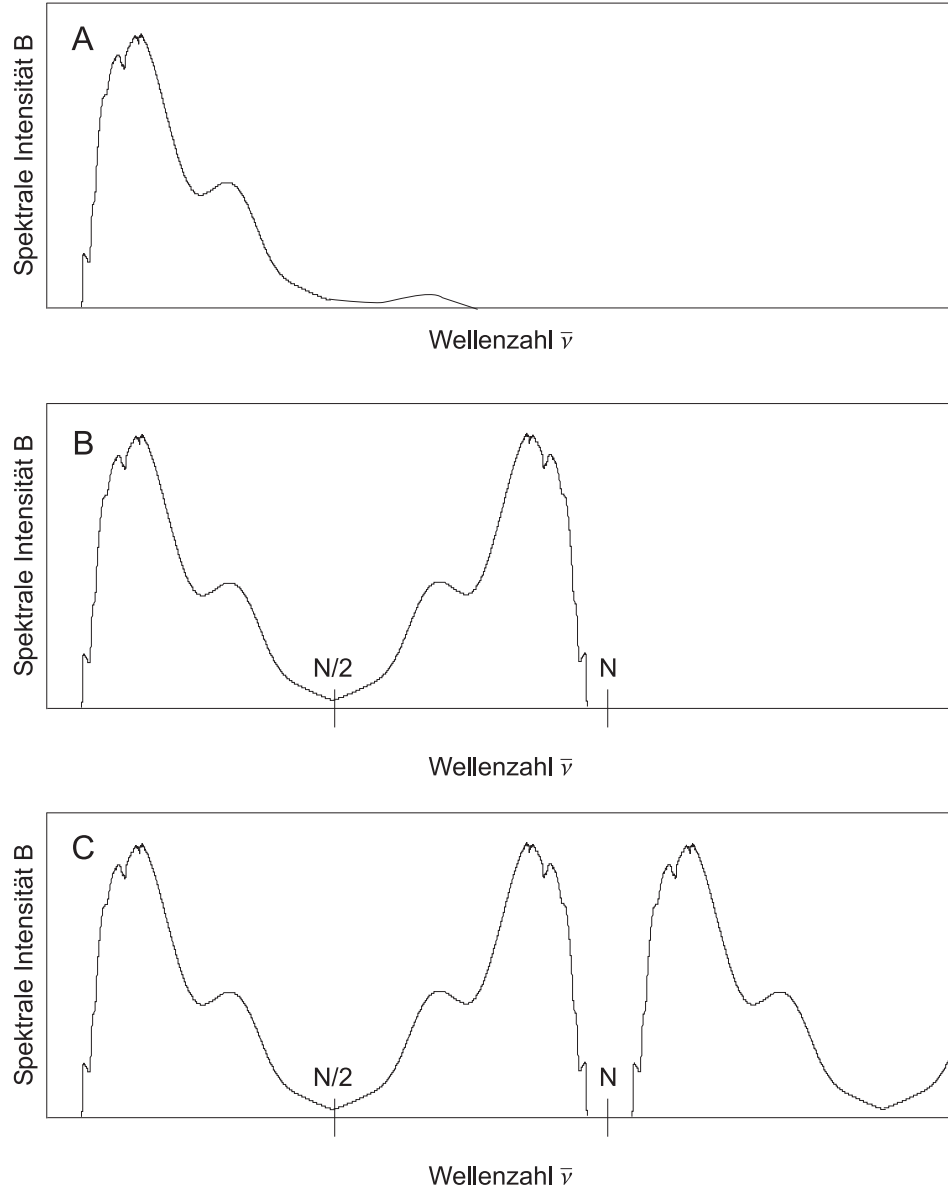


Abbildung 2.20: Effekt des Aliasing. (A) Erwartete Spektrenform. (B) Die diskrete Fourier-Transformation erzeugt ein Spektrum und sein Spiegelbild. Nur die ersten $N/2$ Punkte beinhalten die Information. Die zweiten $N/2$ Punkte sind redundant und können praktisch verworfen werden. (C) Aliasing: Figur B setzt sich endlos in der Spektraldomäne fort.

Auf den Kosinusterm des Interferogramms in Gleichung 2.78 kann das Additionstheorem für trigonometrische Funktionen angewendet werden. Dadurch entstehen zusätzliche Sinus- und Kosinusterme. Führt man dann eine Fourier-Transformation durch, erhält man nicht nur ein reelles, sondern ein komplexes Spektrum [98]. Dieses komplexe Spektrum $C(k \cdot \Delta\bar{\nu})$ lässt sich in seinen Real- und Imaginärteil zerlegen:

$$C(k \cdot \Delta\bar{\nu}) = R[C(k \cdot \Delta\bar{\nu})] + iF[C(k \cdot \Delta\bar{\nu})] = B(k \cdot \Delta\bar{\nu}) \exp(i\Theta(k \cdot \Delta\bar{\nu})). \quad (2.79)$$

Um $B(k \cdot \Delta\bar{\nu})$ aus $C(k \cdot \Delta\bar{\nu})$ zu berechnen, wird eine Phasenkorrektur durchgeführt. Dabei

wird das Interferogramm in einem zusätzlichen kleinen Bereich bei negativem Gangunterschied δ aufgenommen. Mit Hilfe dieses gewonnenen „kleinen“ zweiseitigen Interferogramms können der Real- und der Imaginärteil von $C(k \cdot \Delta \bar{\nu})$ bestimmt werden, woraus sich auch das Spektrum des Phasenwinkels ergibt:

$$\Theta(k \cdot \Delta \bar{\nu}) = \arctan \frac{F[C(k \cdot \Delta \bar{\nu})]}{R[C(k \cdot \Delta \bar{\nu})]}. \quad (2.80)$$

Dieses Verfahren wird auch *multiplikative Phasenkorrektur* oder *Mertz-Methode* genannt [101].

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Das FT-IR-Spektrometer

Die optischen Spektren im infraroten Spektralbereich wurden in dieser Arbeit mit einem Bruker FT-IR 113v-Spektrometer gemessen. Durch Kombination unterschiedlicher Strahlungsquellen, Strahlteiler und Detektoren ist es möglich über einen gesamten Spektralbereich von ca. 10 cm^{-1} bis ca. 10000 cm^{-1} zu messen, was einem Photonenenergiebereich von etwa 1,2 meV bis 1,2 eV entspricht. Mit dem Spektrometer sind Messungen in Transmission sowie Reflexion möglich.

3.1.1 Aufbau des Spektrometers

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Spektrometer besitzt einen modularen Aufbau mit unterschiedlichen Kammern. Hervorzuheben sind die zwei baulich getrennten Strahlengänge in der Probenkammer (PK), von denen einer für Reflexions- und der andere für Transmissionsmessungen genutzt werden kann.

Ein Vorteil des Spektrometers liegt darin begründet, daß sich die Komponenten, wie Strahlteiler, Detektor etc. auch unter einem Grobvakuum (ca. 4 mbar) austauschen lassen, d.h. das gesamte Spektrum kann ohne zwischenzeitliches Belüften des Spektrometers erfasst werden. Das Vakuum ist notwendig, da sich sonst H_2O - und CO_2 -Absorptionslinien negativ in den Spektren bemerkbar machen. Ein zwischenzeitliches Belüften beeinflusst die thermische Stabilität des Spektrometers. Insbesondere das Interferometer als solches erweist sich erst mehrere Stunden nach dem Abpumpen als stabil. Um einen Probenwechsel ohne Belüften der gesamten Apparatur zu ermöglichen kann die Probenkammer auch unabhängig von den übrigen Spektrometerkammern belüftet und evakuiert werden. Die maximale Auflösung des Spektrometers ist von Herstellerseite mit $0,1\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Da diese aber nicht nur von der Länge des Spiegelwegs z allein, sondern auch z.B. von der Apodisierung abhängt, wurden die meisten Spektren mit einer Auflösung von 1 bis 4 cm^{-1} aufgenommen. Die weiteren Angaben der eingestellten Meßparameter befinden sich im Anhang.

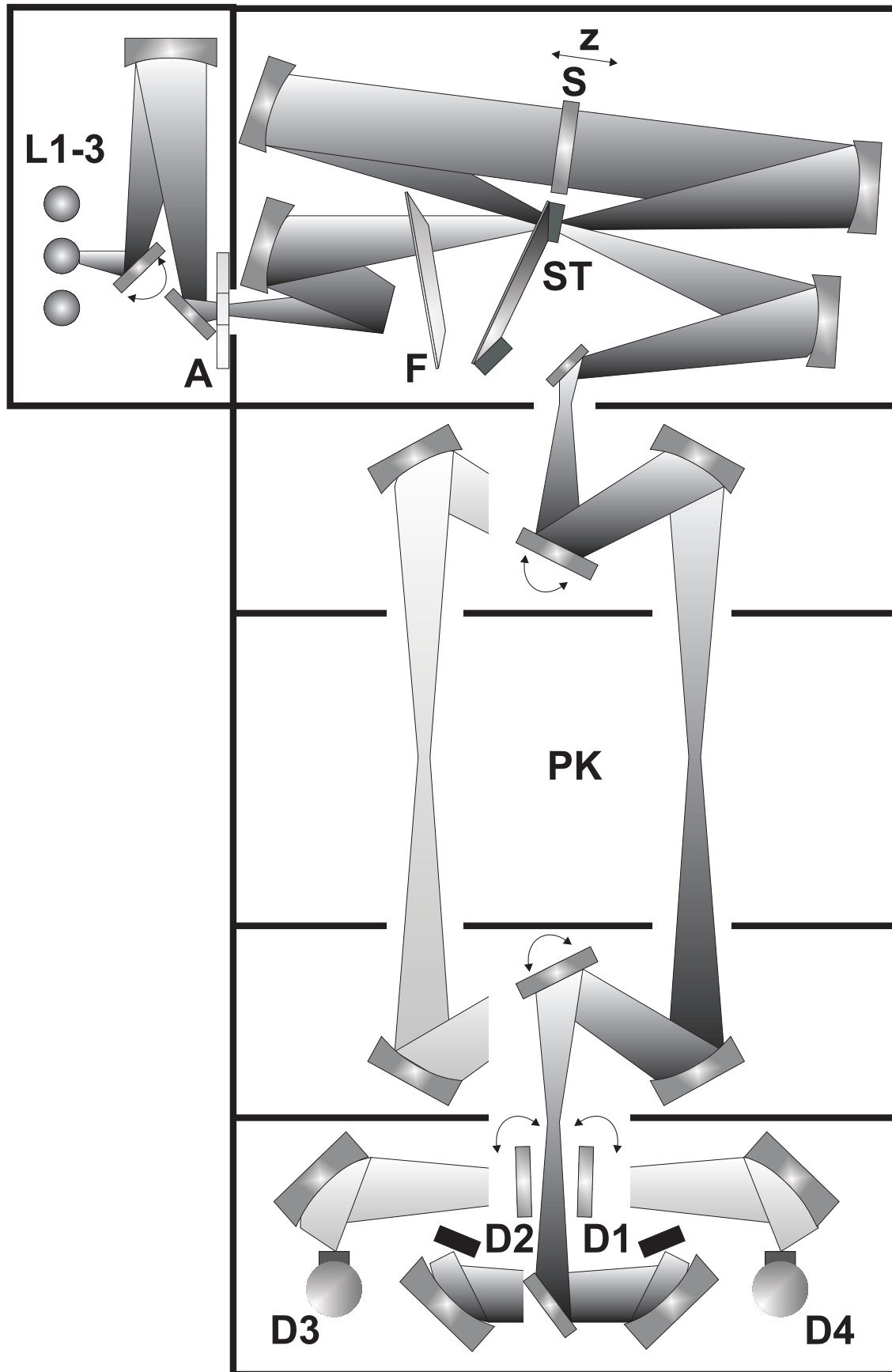


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Bruker 113v FTIR-Spektrometers. L1-3: Lichtquellen. A: Aperturwechsler. F: Filterwechsler. ST: Strahlteilerwechsler. S: Spiegelscanner. PK: Probenkammer. D1-4: Detektor

Das optische Signal an den Detektoren wird mittels A/D-Wandler und verschiedener elektronischer Filter in ein elektronisches Signal gewandelt. Dieses wird dann an einen Personal Computer weitergeleitet und kann dort mit Hilfe der zum Spektrometer gehörigen Software OPUS ausgelesen und weiterverarbeitet werden. OPUS regelt ebenfalls die Ansteuerung der einzelnen optischen und elektronischen Komponenten. Lediglich die Steuerung der für die Vakuumtechnik notwendigen Ventile und das Ein- und Ausschalten der Lichtquellen erfolgt über eine separate Fernsteuerung.

3.1.2 Die Strahlungsquellen

Als Lichtquellen stehen von Herstellerseite drei Strahlungsquellen zu Verfügung, die mittels eines Drehspiegels ausgewählt werden können. Für den nahen Infrarotbereich wird dabei das Emissionsspektrum einer Halogenlampe benutzt. Den mittleren Infrarotbereich versorgt ein Globar. Hierbei handelt es sich um einen SiC-Stab, der durch einen elektrischen Stromfluß auf ca. 1450 K aufgeheizt wird und nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz maximal im Bereich des MIR abstrahlt. Schließlich steht für das ferne Infrarot eine Quecksilber-Gasentladungslampe zur Verfügung. Hier kommt es zu einer Plasmaentladung. Ausgenutzt werden allerdings nicht die diskreten Plasmalinien, sondern das kontinuierliche Spektrum des Gasplasmas. Am Ausgang der Strahlungsquellenkammer befindet sich die Aperturblende A, die stufenweise auf einen Durchmesser von 1,25 mm, 2,5 mm, 5,0 mm und 10,0 mm eingestellt werden kann. Um den Effekt der Selbstapodisierung zu vermindern, wird sie in der Regel mit 1,25 mm oder 2,5 mm betrieben.

3.1.3 Die Interferometerkammer

Das Interferometer des Spektrometers ist so gebaut, daß eine Positionsverschiebung der Spiegel beider Interferometerarme durchgeführt wird. Dazu stehen sie nicht, wie beim Michelson-Interferometer, im 90°-Winkel zueinander, sondern werden durch die Verschiebung des doppelseitig beschichteten Spiegels S realisiert. Der Antrieb von S geschieht durch ein stickstoffbetriebenes Gaslager. Dadurch wird die Reibung möglichst gering gehalten. Die dazu notwendige Zufuhr von Stickstoff würde das Spektrometer ohne Abpumpen allerdings langsam belüften. Deshalb wird es gleichzeitig permanent mit einer Drehschieberpumpe abgepumpt. Die Scan-Geschwindigkeit von S kann dabei stufenweise eingestellt werden. Sie richtet sich in erster Linie nach der Detektionsgeschwindigkeit des jeweiligen Detektors. Die für die Aufnahme des Interferogramms notwendige Position des Spiegels wird über ein weiteres Interferometer bestimmt. Hierzu wird ein He-Ne-Laser mit der Wellenzahl $\bar{\nu} = 15798,43 \text{ cm}^{-1}$ als monochromatische Lichtquelle genutzt, so daß sich Formel 2.67 zu

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \quad (3.1)$$

vereinfacht. Das Interferogramm besteht demnach idealerweise aus einer einfachen Kosinuswelle (s. Abb. 2.19 (A)). Die Digitalisierung des Spektrums vom Hauptinterferometer orientiert sich dabei an den Nulldurchgängen des Laserinterferogramms. Die Genauigkeit des Interferogramms $\Delta\delta$ zwischen zwei Nulldurchgängen ist also allein durch die Bestimmung der Laser-Wellenlänge selbst gegeben. Der Fehler in $\Delta\bar{\nu}$ ist somit in der gleichen Größenordnung wie in $\Delta\delta$, weil der Abstand $\Delta\bar{\nu}$ im Spektrum umgekehrt proportional zu $\Delta\delta$ ist. Diese eingebaute Wellenzahl-Kalibrierung mit hoher Genauigkeit, heißt auch *Connes-Vorteil*. Die für den Absolutwert notwendige Weißlichtposition wird durch das Licht einer Glühlampe definiert. Um den gesamten Spektralbereich

abzudecken, ist der Einsatz mehrerer Strahlteiler notwendig. Die Messungen im nahen Infrarotbereich werden mit einem Si/CaF₂-Strahlteiler, die Messungen im mittleren Infrarotbereich mit einem Ge/KBr-Strahlteiler durchgeführt. Für das ferne Infrarot können wahlweise sogenannte Mylar-Strahlteiler verschiedener Dicke benutzt werden. Dies ist insofern sinnvoll, da diese aus Polyethylen, Terephthalat, Melinex oder Terylen mit einem Brechungsindex von $n = 1,75$ bis $1,85$ gefertigt sind. Aufgrund der Strahlteilerdicke und des einfallenden infraroten Lichts kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz, so daß die Intensität des Strahlteilers oszilliert und somit immer Lücken im Spektrum entstehen. Der Wechsel der Strahlteiler geschieht durch den revolverähnlichen Strahlteilerwechsler ST, der so positioniert ist, daß der Strahlteiler sich im Fokus des einfallenden Lichtstrahls befindet. Zwischen Apertur A und Strahlteilerwechsler ST befindet sich noch Filterwechsler F. Dieser ermöglicht es, ein Gitter zur Intensitätsminderung bei Übersteuerung der Detektoren im nahen und mittleren Infrarotbereich in den Strahlengang zu führen. Für den fernen Infrarotbereich wird ein Black-Polyethylen-Filter, bestehend aus weichem Polyethylen in dem sich kleine Kohlepartikel befinden, in den Strahlengang gebracht, um eine Überhitzung und somit Zerstörung der Mylar-Strahlteiler zu verhindern.

3.1.4 Die Probenkammer

Reflexionsmessung

Zur Messung der Reflexion befindet sich das in Abb. 3.2 dargestellte Spiegelsystem im Strahlengang der Probenkammer.

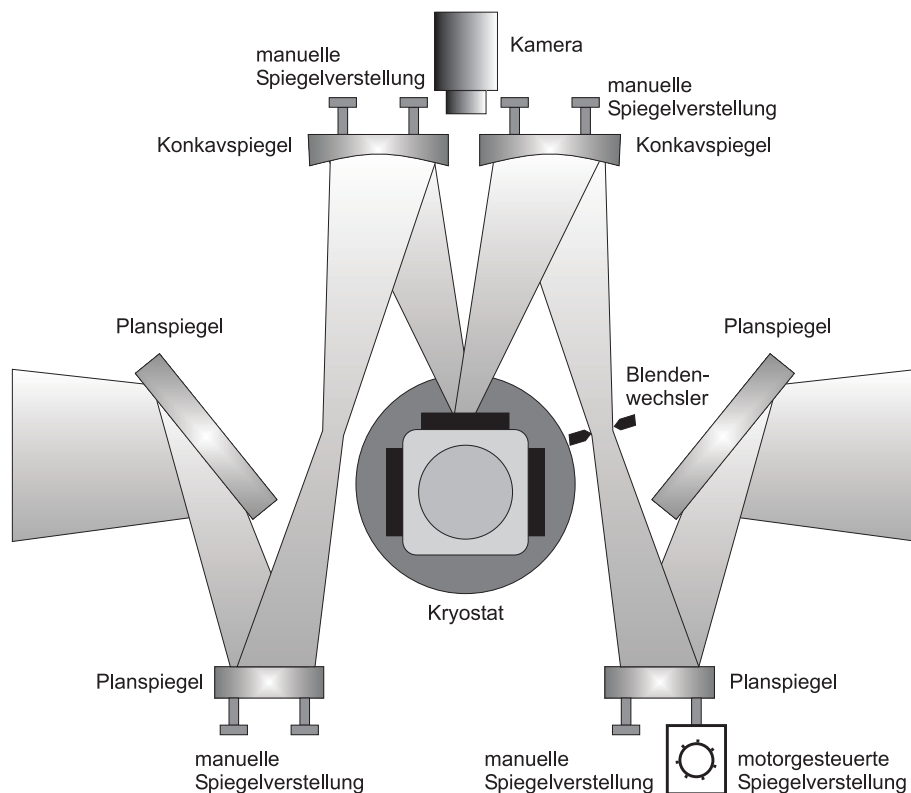


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Reflexionseinheit. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

Die Anordnung der Spiegel ist spiegelsymmetrisch gewählt, wobei das einfallende Licht in Abb. 3.2 von der rechten Seite kommt. Der Kryostat mit der eingebauten Probe ist so positioniert, daß sich die Probe im Fokus des Lichtstrahls befindet und eine nahezu senkrechte Inzidenz gewährleistet ist. Die Abweichung des Strahls vom Lot beträgt dabei 11° . Die in Abb. 3.2 gekennzeichneten Spiegel können teils manuell, teils motorgesteuert von außen bei abgepumpter Probenkammer nachjustiert werden. Dies läßt sich aufgrund der Austauschbarkeit der optischen Komponenten, wie Strahlteiler oder Detektor nicht vermeiden. Die unterschiedlichen Dicken der Strahlteiler erzeugen z.B. einen Strahlversatz, der korrigiert werden muß. Des weiteren hat sich gezeigt, daß das Einjustieren im belüfteten Zustand und nachfolgendes Abpumpen durch die damit im Spektrometer auftretenden unterschiedlichen Druckverhältnisse zu Verspannungen führen, die den Strahlengang dejustieren. Mit Hilfe des Blendenwechslers ist es möglich, Blenden verschiedener Durchmesser in den Strahlengang zu führen. Somit kann ein Überstrahlen gerade kleiner Proben verhindert werden. Um sicherzugehen, daß der Fokus auch die Probe trifft, kann seine Position mit einer im Spektrometer eingebauten Fernsehkamera kontrolliert werden.

Die Probe wird sowohl bei Tief- als auch bei Raumtemperaturmessungen in einen Kryostaten eingebaut. Dies ermöglicht zunächst einmal einen Probenwechsel ohne das Spektrometer belüften zu müssen. Der Aufbau des Kryostaten ist in Abb. 3.3 dargestellt. Probe und Referenz werden plan mit der Oberfläche auf den Probenträger aufgeklebt. Dabei wird beim Aufkleben mit einem Laserstrahl überprüft, daß die zu messende Oberfläche der Probe und Referenz exakt parallel zueinander stehen. Leuchtet man mit dem Laser auf die Proben- bzw. Referenzoberfläche, so

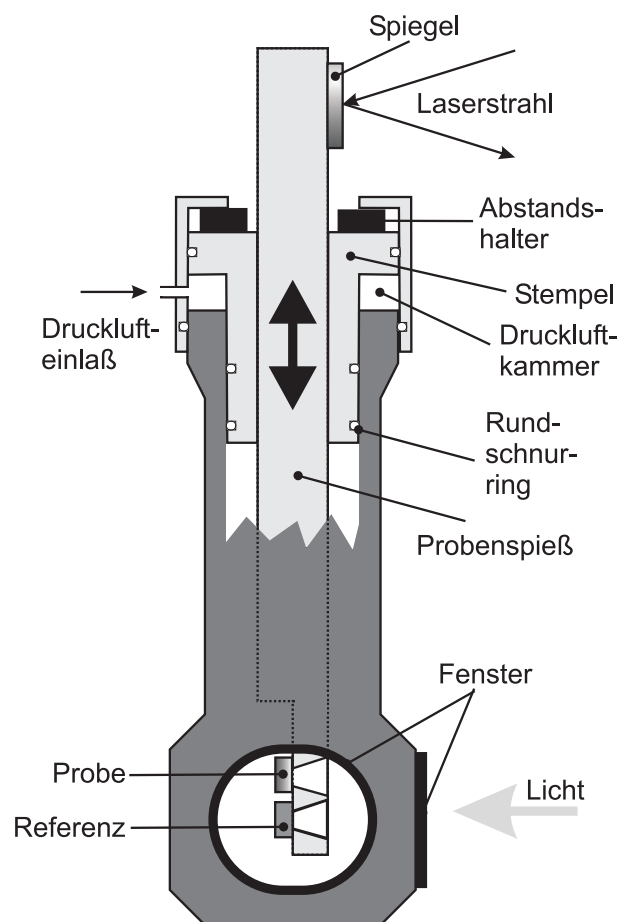


Abbildung 3.3: Der modifizierte Kryostat. Die Stromdurchführungen sind nicht eingezeichnet.

sollte bei einer Verkippung der Laserstrahl für Probe und Referenz an eine unterschiedliche Stelle reflektiert werden. Leichte Verkippungen haben schon einen Einfluß auf das Spektrum und erzeugen dort unerwünschte Strukturen. Auch ein Versatz zwischen Probe und Referenz führt zu einem sich überlagerndem falschen Interferenzmuster, das durch die unterschiedliche Position des Fokus entsteht. Der Probenspieß ist so beschaffen, daß er sich heben und senken läßt, d.h. er ist nach dem Prinzip einer Vakuumdurchführung gebaut. Dadurch wird ein schneller Wechsel zwischen Probe und Referenz möglich, ohne daß Probe und Referenz zueinander verkippt oder verschoben werden. Das Heben geschieht durch die Zufuhr von Druckluft durch einen Einlaß in die Druckluftkammer. Dies bewirkt ein Heben des Stempels. Der Hub wird, je nachdem ob Probe oder Referenz gemessen werden, durch einen zugehörigen Abstandshalter reguliert. Da der große zu messende Spektralbereich im Infrarot einen Fensterwechsel am Kryostaten notwendig macht, sind ein KBr (NIR, MIR) und ein Polyethylenfenster (FIR) in den Kryostaten eingebaut. Der Einbau der Polyethylenfenster verringert dabei den Meßbereich im FIR von 1,2 auf 6 meV. Der Wechsel des Fensters geschieht durch Drehen des Kryostaten und des Probenspießes. Um die Probe bzw. die Referenz wieder an genau die selbe Position zu bringen, wird die Stellung des Probenspießes mit einem Laserstrahl und einem am Probenspieß befindlichen Spiegel abgeglichen. Das Prinzip entspricht dem Verfahren, was auch schon beim Aufkleben von Probe und Referenz gewählt wurde. Als Referenz wird ein Goldspiegel benutzt. Der Kryostat ist ein Durchflußkryostat, der mit flüssigem Helium auf 4,2 K abgekühlt werden kann. Mit einer eingebauten Heizung kann er auf bis zu 500 K geheizt werden. Eine Stromdurchführung ermöglicht die Widerstandsmessung der Probe. Anstelle des Isoliervakuum kann der Kryostat auch zur Beladung der Proben mit Wasserstoff- oder Deuteriumgas mit einem Druck bis zu 1 bar befüllt werden.

Transmissionsmessung

Zur Messung der Transmission wird die Probe in den Fokus des Lichtstrahls in der Probenkammer gebracht. Da die Messung auch hier immer gleichzeitig die Messung eines Referenzspektrums erfordert, wird der schon im vorherigen Abschnitt beschriebene Kryostat benutzt. Auch das Meßverfahren mit Hilfe des Hebe-Senk-Mechanismus ist analog. Eine Nutzung der einen Spektrometerkammer für die Proben- und der anderen für die notwendigen Referenzmessungen ist nicht möglich, da sich die beiden Kanäle nicht absolut aufeinander abgleichen lassen. Anstelle des Goldspiegels als Referenz bleibt das Loch im Probenhalter frei. Desweiteren wird ein zweites KBr bzw. Polyethylenfenster in den Kryostaten eingebaut. Um die Transmission im NIR und MIR auch polarisationsabhängig messen zu können, wurde ein Polarisationsfilter aus Gold/KBr in den Strahlengang vor das erste Fenster gebracht.

3.1.5 Die Detektorkammer

Für die unterschiedlichen Spektralbereiche stehen insgesamt sechs Detektoren zur Verfügung. Die Abbildung des Lichtstrahls auf den jeweiligen Detektor erfolgt dabei durch das in Abbildung 3.1 dargestellte Spiegelsystem. Die Aufnahme der Spektren erledigt im nahen Infrarotbereich ein Indium-Antimonid- (InSb, D3) und im mittleren Infrarotbereich ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (HgCdTe, D4). Die beiden stickstoffgekühlten Detektoren nutzen eine starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bei konstanter Trägerkonzentration aus. Sie besitzen beide eine hohe Empfindlichkeit und eine recht kleine Zeitkonstante, so daß schnelle Messungen auch bei kleiner Intensität möglich sind. Andererseits zeigt insbesondere der HgCdTe-Detektor ein deutlich nicht-lineares Verhalten bezüglich großer Intensitätsänderungen zwischen Probe und Referenz. Da dieses Verhalten auch noch wellenzahlabhängig auftritt, kön-

nen somit falsche Strukturen in den Spektren entstehen, auch wenn die Software diese in erster Näherung herausrechnet. Traten große Intensitätsänderungen auf, wurde daher für den mittleren Infrarotbereich ein thermischer Detektor (D1) aus deuteriertem Triglyzinsulfat (DTGS) verwendet. Dieser nutzt den pyroelektrischen Effekt aus, indem dort ein Kristall mit permanenten elektrischen Dipolmomenten auf eine plötzliche Störung, wie einen Wärmeimpuls, mit dem Auftreten von Kompensationsladungen an den Kristallenden reagiert. Die so entstehende Spannung kann dann als Meßsignal abgegriffen werden. Der DTGS-Empfänger ist deutlich langsamer und weniger empfindlich als der HgCdTe-Empfänger, zeigt aber keine Nicht-Linearität. Ein weiterer DTGS-Empfänger (D2) existiert für den fernen Infrarotbereich. Dieser besitzt allerdings ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis und dient daher eher zur Überprüfung der absoluten Signalstärke in diesem Bereich. Für die eigentlichen Messungen im fernen Infrarot stehen zwei Silizium-Bolometer zur Verfügung. Diese sind in Abbildung 3.1 nicht eingezeichnet. Sie stehen oberhalb der Detektorkammer auf der Apparatur, wobei mit Hilfe eines in den Strahlengang klappbaren Spiegels das Licht nach oben umgelenkt werden kann. Von dort kann mit einem drehbaren Spiegel das Licht auf das gewünschte Bolometer abgebildet werden. Beim Bolometer wird ebenfalls die Änderung der Leitfähigkeit, in diesem Fall von dotiertem Silizium, durch Erwärmung gemessen. Um die Wärmekapazität des Siliziums gering und so die Änderungsgeschwindigkeit der Leitfähigkeit hoch zu halten, werden beide Bolometer mit flüssigem Helium gekühlt. Bei einem der beiden Bolometer wird zusätzlich das Helium während des Betriebs abgepumpt. Dadurch wird eine noch tiefere Betriebstemperatur erzielt und somit der Meßbereich zu noch kleineren Wellenzahlen erweitert.

3.2 Das Perkin Elmer 551S UV/VIS

Die Messungen der Transmissions- und Reflexionsspektren im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Arbeitsbereich des Spektrometers liegt zwischen 250 und 900 nm (das entspricht ungefähr 1,4 und 5 eV bzw. 11000 und 40000 cm^{-1}) mit einer Genauigkeit der Wellenlänge von 0,5 nm.

3.2.1 Aufbau des Spektrometers

Der optische Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Zur Messung im Bereich zwischen 315 bis 900 nm wird das Licht einer Wolfram-Halogen-Lampe (W-Lampe) über den Lampenspiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Zur Unterdrückung des Streulichtes ist zwischen Lampe und Spiegel zusätzlich ein Rad montiert, das ein dem Spektralbereich zugehöriges Filter in den Strahlengang dreht. Wird im Bereich zwischen 200 bis 315 nm gemessen, so wird der Strahlengang automatisch über den Lampenspiegel umgeschaltet, so daß als Lichtquelle die Deuteriumlampe (D_2 -Lampe) dient. Der folgende Gitter-Monochromator ist in Littrow-Anordnung aufgebaut. Als spektrale Breite für Ein- und Austrittsspalt können 0,4 nm, 1,0 nm, 2,0 nm und 4,0 nm gewählt werden. Üblicherweise wurde hier eine Spaltbreite von 4,0 nm gewählt um eine entsprechend hohe Intensität zu bekommen und somit das Signal-Rausch-Verhältnis möglichst groß zu halten. Wird mit dem Spektrometer im Zwei-Kanal-Modus gemessen, so wird das monochromatische Licht mit Hilfe eines Hohlspiegels auf den Chopper fokussiert, der neben der Dunkelphase auch durch einen angebrachten Spiegel das Licht wechselweise in den Proben- und den Vergleichsstrahlengang lenkt. Die beiden identischen zylindrischen Spiegel fokussieren dabei das Licht genau in der Probenebene. Anschließend wird das Licht beider Strahlen durch das folgende Spiegelsystem auf einen Photomultiplier (RCA 1P 28A) abgebildet. Das Auslesen des Multipliers ist dabei phasenrichtig mit dem Chopper synchronisiert. Das Signal des Vergleichskanals regelt desweiteren die Spannung des Multipliers auf einen konstanten Wert. Somit ergibt sich eine Unabhängigkeit des Vergleichssignals von Änderungen in der Strahlungsdichte. Daraus folgt eine direkte Proportionalität zwischen dem elektrischen Signal des Probenkanals und dem des Verhältnisses von Probenkanal zu Vergleichskanal, d.h. der optischen Transmission der Probe. Das Signal des Probenkanals wird digital über einen Computer ausgelesen. Das Spektrometer kann alternativ im Ein-Kanal-Modus betrieben werden. Hier wird der Lichtstrahl ausschließlich entlang des Probenstrahlgangs geführt. In diesem Fall müssen Proben- und Referenzmessung nacheinander ausgeführt und beide Spektren anschliessend manuell dividiert werden. Als Referenz wird bei Reflexionsmessungen ein Aluminiumspiegel benutzt.

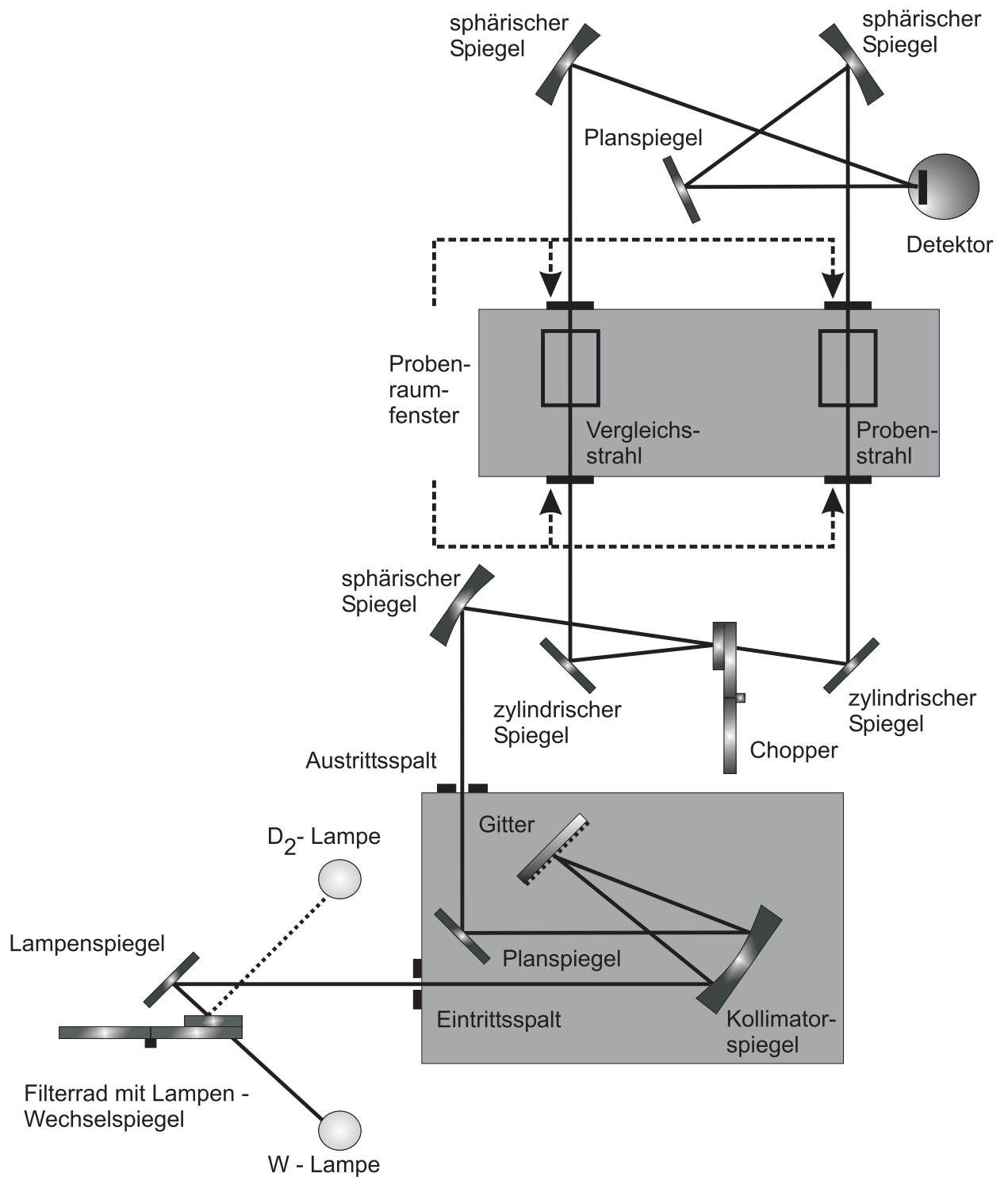


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Perkin Elmer 551S UV/VIS.

3.2.2 Die Hydrierzelle

Um optische Messungen an YH_x -Filmen im Perkin Elmer-Spektrometer durchführen zu können, wurde eine spezielle Hydrierzelle entwickelt. Sie wird in den Probenstrahlengang-Kanal gestellt. Dargestellt ist sie in Abbildung 3.5. Die Probe wird dazu mit zwei Schrauben am Probenträger befestigt. Der Widerstand wird mit dem 4-Punktmeßverfahren bei Gleichstrom gemessen. Die hierzu notwendige Kontaktierung zwischen Stromdurchführungen und Probe erfolgt mit Leitsilber und Golddrähten. Über die Stromdurchführungen kann der Widerstand durch ein Multimeter ausgelesen werden. Die Blende auf der anderen Seite des Probenträgers ist notwendig, da im Zweikanalbetrieb des Spektrometers die Geometrie und Größe des Lichtstrahls in beiden Strahlgängen identisch sein müssen. Andernfalls erhält man in den Spektren falsche Absolutwerte und störende Strukturen. Dabei scheint es sich um ein technisches Problem des Perkin Elmer 551S UV/VIS zu handeln, das mit dem während des Meßvorgangs stattfindenden Wechsel der Filter durch das Filterrada zusammenhängt. Über den Einlaß im Deckel kann die Probe einer Wasserstoff- oder Deuteriumatmosphäre ausgesetzt werden. Die beiden Fenster der Zelle sind aus Quarz. Bei Reflexionsmessungen wird die Hydrierzelle mit einer einfachen Reflexionseinheit (s. Abb. 3.6) in den Kanal des Probenstrahls im Probenraum eingesetzt. Das Spektrometer wird im Ein-Kanal-Meßmodus betrieben.

Die Hydrierzelle kann auch ohne Spektrometer zur Widerstandsmessung oder zur Beobachtung des Schaltvorgangs der YH_x -Filme mit bloßem Auge genutzt werden.

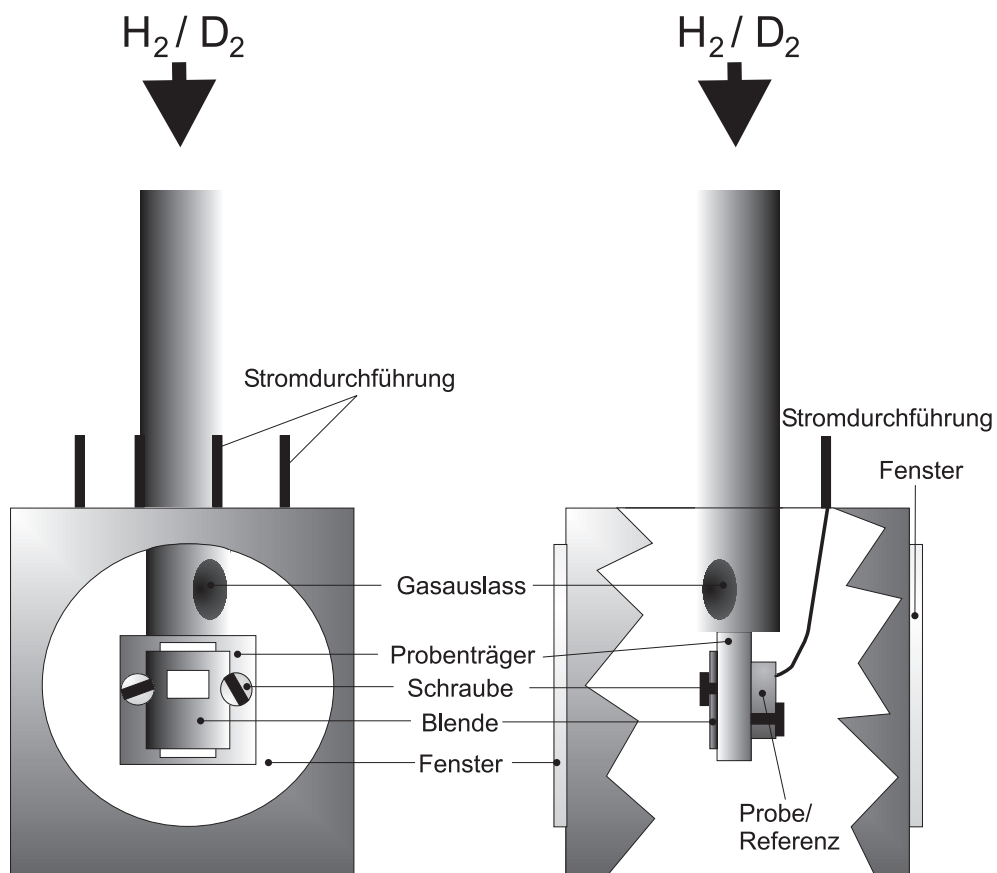


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Hydrierzelle zur Widerstands- und optischen Messung für das Perkin Elmer 551S UV/VIS (links: Ansicht von vorn, rechts: Ansicht von der Seite).

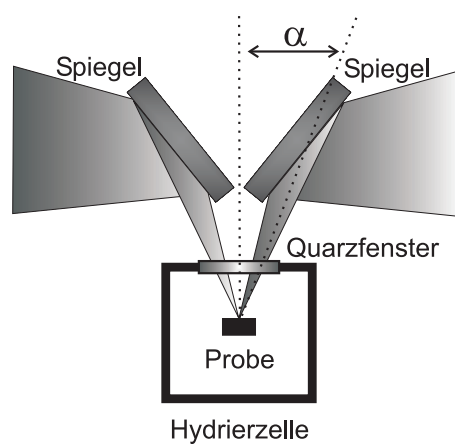


Abbildung 3.6: Spiegelsystem für Reflexionsmessungen. Das System wird in den Probenraum eingesetzt. Der Winkel α beträgt 11° (die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu).

3.3 Probenaufbau und Herstellung

Um die optischen Eigenschaften von dünnen schaltbaren YH_x -Filmen über einen Spektralbereich von 6 meV bis 5 eV untersuchen zu können, sind verschiedene Konfigurationen des Probenaufbaus gewählt worden. Diese sind in erster Linie von Meßverfahren und physikalischer Fragestellung abhängig. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Kristallinität der Filme möglichst hoch ist und die Proben aus möglichst wenig Schichten unterschiedlicher Materialien bestehen. Letzteres ist notwendig, um deren Einfluß auf die optischen Eigenschaften, wie z.B. zusätzliche Dünnschichteigenschaften, Legierungsbildungen etc. zu minimieren. Im wesentlichen lassen sich dabei die Herstellungsverfahren in zwei Oberbegriffe fassen, das *in-* und das *ex-situ*-Verfahren der Wasserstoffbeladung.

3.3.1 Generelles Probenwachstum

Die Herstellung der Proben [102, 103] erfolgt unter Ultrahoch-Vakuum- (UHV) Bedingungen mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE). Dazu wird die institutseigene Anlage für Metallepitaxie benutzt. Das Yttrium wird mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf das Substrat aufgedampft. Der Basisdruck beträgt etwa 1×10^{-10} mbar. Die Schichtdicke liegt in der Regel in der Größenordnung von 100 - 500 nm und wird mit einer wassergekühlten Quarz-Mikrowaage kontrolliert. Als Substrat wurden in dieser Arbeit für beide Herstellungsverfahren CaF_2 (111) und für die *ex-situ*-Wasserstoffbeladung auch noch BaF_2 (111), Si (111) und GaAs (111) verwendet. Die Kristallinität sowie das Wachstum der Schichten wird *in-situ* durch *reflection high energy electron diffraction* (RHEED) überwacht. Der prinzipielle Aufbau der unterschiedlichen Proben ist in Abbildung 3.7 a)-c) dargestellt.

Hergestellt wurden die Proben von Andreas Borgschulte, Alain Jacob, Damian Zur und Helge Schröter.

3.3.2 Wasserstoffbeladung *in-situ*

Bei dem *in-situ*-Verfahren wächst ein YH_x -Film direkt auf ein Substrat [104]. Die H-Konzentration bleibt dann in der Probe konstant und läßt sich nachträglich nicht mehr verändern. Zu diesem Zweck wurde am Institut für Halbleiterphysik und Optik eine spezielle Wasserstoffquelle [105] gebaut, die eine Zerlegung der H-Moleküle in einzelne Atome während des Probenwachstums in der MBE ermöglicht. Dazu wird Y bei 400°C auf ein (111) CaF_2 -Substrat aufgewachsen. Zusätzlich wird ein H_2 -Partialdruck p_H von 0 bis 5×10^{-6} mbar angeboten. Ein Wachstum bei höherem p_H und diesen Temperaturen ist derzeit mit dem notwendigen Elektronenstrahlverdampfer der MBE nicht möglich. Die Schichten wachsen polykristallin auf. Dargestellt ist eine solche Probe in Abb. 3.7 a).

3.3.3 Wasserstoffbeladung *ex-situ*

Das *ex-situ*-Be- und Entladen einer Y-Schicht mit Wasserstoff setzt immer das Abdecken mit einer Pd-Metallschicht voraus (alternativ ist auch Platin möglich). Da eine Metallschicht aber immer einen erheblichen Einfluß auf das optische Verhalten und die Transporteigenschaften hat, ist eine möglichst dünne Schichtdicke zu favorisieren. Der generelle Aufbau ist in Abbildung 3.7 b) dargestellt.

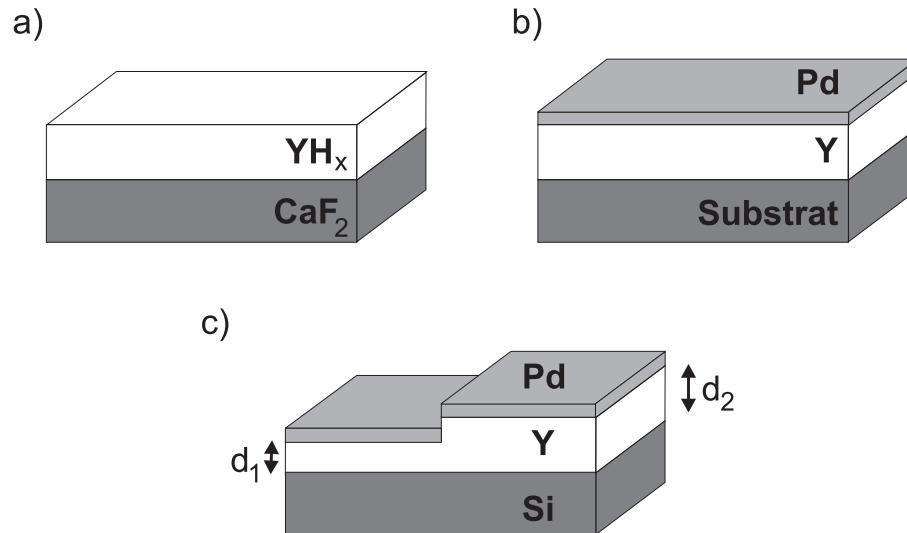


Abbildung 3.7: a) Aufbau einer Probe mit *in-situ*-Wasserstoffbeladung. b) Aufbau einer Probe mit *ex-situ*-Wasserstoffbeladung. c) Spezieller Probenaufbau für Transmissionsmessungen im IR.

Die Wachstumstemperatur für epitaktische Yttriumfilme auf CaF_2 beträgt 700°C [106] und für BaF_2 200°C . Zuvor wird letzteres bei 700°C getempert, um mögliche Adsorbate zu entfernen, da BaF_2 stark hygroskopisch ist [103]. Die Wachstumstemperatur auf Si und GaAs liegt in der Größenordnung der Raumtemperatur. Anhand der RHEED-Aufnahmen kann das Wachstum bei CaF_2 als Vollmer-Weber- und bei BaF_2 als Stranski-Krastanov-Modus identifiziert werden [103]. Anhand scharfer Striche (*streaks*), Kikuchi-Linien und Laue-Kreise kann das epitaktische Wachstum auf CaF_2 und BaF_2 verifiziert werden. Die Yttriumfilme zeigen eine hohe Kristallinität und sind (0001) orientiert [103]. Das Wachstum auf Si und GaAs ist dagegen polykristallin. Allerdings ist eine Texturierung zu erkennen, wobei die c-Achse in Richtung der Probennormalen weist.

Das Aufbringen der zur Dissoziation des Wasserstoffs nötigen Pd-Deckschicht erfolgt bei Raumtemperatur. Höhere Temperaturen führen bei Pd zu einer Legierungsbildung zwischen Y und Pd, die zu einer sauerstoffinduzierten Segregation führen, die eine Aufnahme von Wasserstoff verhindert [107]. Die Schichtdicke des Pd-Films beträgt 6 - 30 nm.

Für manche Messungen, z.B. die der Transmission im Infrarot, sind Proben mit verschiedenen Y-Schichtdicken notwendig. Bei unterschiedlichen Schichtdicken können durch Division zweier Spektren die Anteile der Pd-Schicht und des Substrats herausgerechnet werden. Um den Meßfehler der optischen Spektren durch mögliche Unterschiede verschiedener Substratträger oder Dickenunterschiede in den Pd-Deckschichten zu minimieren, wurde ein ganz spezieller Aufbau der Proben gewählt (s. Abb. 3.7 c)). Dazu wird zunächst eine Y-Schicht der Dicke d_1 auf das Substrat aufgewachsen. Danach wird die eine Hälfte der Probe mit einer Blende abgedeckt und auf die andere Hälfte eine weitere Schicht der Dicke $d_2 - d_1$ gewachsen. Man erhält schließlich zwei Y-Schichten der Dicke $d_1 < d_2$ auf demselben Substrat. Beim Wachstum der Pd-Schicht wird die Blende vor der Probe wieder entfernt, so daß die Pd-Schichtdicke wieder auf beiden Y-Filmen gleich ist.

Kapitel 4

Messung und Diskussion

4.1 Dünne Yttriumfilme mit kleiner Wasserstoffkonzentration

Im Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 0,24$ zeigt YH_x ein metallisches Verhalten. Dennoch reichen auch diese kleinen Konzentrationen an H aus, um zu Veränderungen im elektrischen wie im optischen Verhalten zu führen. In den folgenden Abschnitten werden diese Veränderungen beschrieben und diskutiert.

4.1.1 Optische Spektroskopie an *in-situ* YH_x -Filmen

Die in diesem Abschnitt untersuchten Filme wurden mit Hilfe der *in-situ* Wachstumsmethode bei $p_H = 0, 1,5$ und $2,0 \times 10^{-6}$ mbar hergestellt (s. auch Abb. 3.7 a)). Die Messungen im IR erfolgten in Reflexion. Die Erweiterungen der Spektren in den sichtbaren und UV-Bereich wurden am institutseigenen Ellipsometer (1 - 4,5 eV) bzw. am Vakuum-Ultraviolett- (VUV-) Ellipsometer am Synchrotron des BESSY II in Berlin (4 - 9,5 eV) durchgeführt [104]. Beide Ellipsometer sind in der Polarisator-Probe-Analysator- (*polarizer-sample-analyzer*, *PSA*) Konfiguration aufgebaut. Aus der Messung sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmt worden [92]. Die Messungen an den Ellipsometern wurden von Helge Schröter, Andreas Borgschulte und Michael Marutzky durchgeführt. Abbildung 4.1 (oben) zeigt die dielektrische Funktion eines 200 nm dicken Y-Films, die aus Ellipsometrie-Daten bestimmt wurde.

Um die Ellipsometrie-Daten an die Daten aus den Reflexionsspektren des IR anzuschließen, werden die ellipsometrisch gewonnenen dielektrischen Konstanten mit der Gleichung 2.49, sowie den Gleichungen 2.9 und 2.10 in ein Reflexionsspektrum umgerechnet. Dabei ist zu beachten, daß Gleichung 2.49 streng genommen nur für eine Grenzschicht eines Materials unendlicher Dicke gültig ist. Da hier dünne Filme ($d = 100 - 500$ nm) bzw. speziell Vielschichtsysteme untersucht werden, kann diese Umrechnung evtl. als physikalisch nicht korrekt erscheinen. Das eingestrahlte Licht legt bei der Ellipsometrie im Film eine größere Strecke zurück als bei den IR-Reflexionsmessungen, da in der Ellipsometrie nicht bei senkrechtem, sondern bei schrägem Einfall des Lichts auf die Probe (ca. 70° zum Lot) gemessen wird. Möglicherweise auftretende Interferenzeffekte können daher bei der Umrechnung der Ellipsometriespektren mit Gleichung 2.49 das resultierende Reflexionsspektrum anders erscheinen lassen, als wenn es direkt bei senkrechtem Einfall gemessen werden würde. Ebenso können sich bei hinreichender Transmission der Filme z.B. auch Einflüsse des Substrats bemerkbar machen. Um all diese Einflüsse in den Pro-

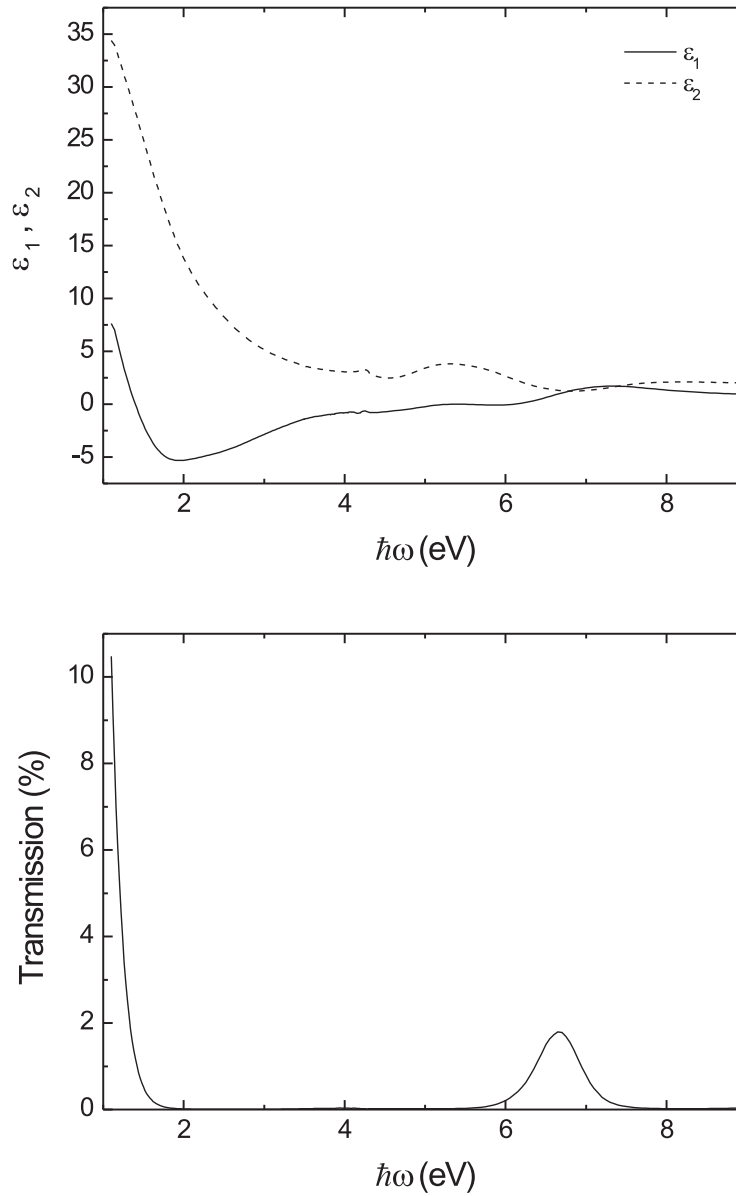


Abbildung 4.1: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus den ellipsometrischen Messungen an einem 200 nm dicken Y-Film auf CaF_2 (oben). Aus den oben dargestellten Ellipsometriedaten berechnete Transmission für einen 200 nm dicken Y-Film (unten).

ben zu überprüfen (und somit auch hier die Gültigkeit der Anwendung von Gleichung 2.49 zu verifizieren), wird im Folgenden eine einfache Abschätzung gemacht:

Damit sich diese Einflüsse im Spektrum bemerkbar machen können, muß das eingestrahlte Licht den Film zweimal durchlaufen. Die kürzest mögliche Strecke, die es dabei zurücklegt, wäre die bei senkrechtem Einfall, also $2d$. Interessant ist jetzt der Anteil, der die Grenzfläche zum Substrat erreicht und zur Oberfläche zurückkehrt. Im ungünstigsten Fall wird dabei bei einer Reflexions-

messung das Licht vollständig an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat reflektiert. Es ist jetzt entscheidend, wieviel Licht bereits auf diesem Weg absorbiert worden ist. Dies kann mit Hilfe des Lambertschen Gesetzes $I = I_0 \exp(4\pi k/\lambda d)$ berechnet werden. $I_0 = 1$ ist der Anteil des eingestrahnten Lichtes und k berechnet sich aus den Gleichungen 2.9 und 2.10. Abbildung 4.1 (unten) zeigt das aus k berechnete Transmissionsspektrum I/I_0 nach dem Zurücklegen einer Strecke von 200 nm Y, berechnet aus den in Abb. 4.1 (oben) gezeigten Daten.

Im Bereich zwischen 2 und 6 eV, sowie 7 und 9 eV ist praktisch keine Transmission vorhanden. Im Bereich zwischen 6 und 7 eV beträgt sie weniger als 2% vom eingestrahnten Signal. Hier ist die Absorption im Y groß genug, so daß Einflüsse durch Substrat oder Interferenzeffekte in den Spektren nicht auftreten sollten. Unterhalb von 2 eV steigt die Transmission auf 10% an. Hier kann es bei den 100 nm dicken Filmen zu kleinen Einflüssen auf das Reflexionsspektrum kommen. Bei Schichtdicken ab 200 nm verschwinden auch die Anteile zwischen 1 und 2 eV, da das Licht nun eine Strecke von $2d = 400$ nm zurücklegt. Sowohl für 100 als auch 200 nm dicke Filme bestätigt sich diese Abschätzung auch experimentell. Die Ellipsometriespektren schließen sich in ihren errechneten Reflexionswerten gut an die IR-Reflexionsmessungen an. Die Einflüsse durch den schrägen Einfall bei der Ellipsometrie sowie der Einfluß des CaF_2 -Substrats können für die folgende Auswertung der Y-Filme demnach vernachlässigt werden. Der metallische Charakter der Y-Filme reicht bei den hier untersuchten Filmen aus, daß es zu keinen erkennbaren Interferenzeffekten kommen kann. Die Anwendung von Gleichung 2.49 für die Umrechnung ist für Y-Filme mit einer Dicke ab 100 nm gerechtfertigt.

4.1.2 Y-Filme

Abbildung 4.2 zeigt das Reflexionsspektrum eines 200 nm dicken Y-Films auf CaF_2 ($p_H = 0$ mbar). Man erkennt einen strukturierten Kurvenverlauf mit metallischem Verhalten zu kleinen Energien. Bei 6,8 eV ist ein deutliches Reflexionsminimum zu sehen. Dieses ist auch an Y-Volumenmaterial bei 6,4 eV gemessen worden [109]. Die Lage dieses Minimums kann dabei von Probe zu Probe leicht variieren. Bei einem zum Vergleich gemessenen 500 nm dicken Film liegt es z.B. mit 6,2 eV deutlich tiefer. Ursache können z.B., wie in einem folgenden Abschnitt noch diskutiert werden wird, Verunreinigungen durch Oxide sein. Ein Indiz für solche Verunreinigungen kann in Form einer erhöhten Reflexion oberhalb von 6,6 eV auftreten [109], wie es auch beim 500 nm dicken Film der Fall ist.

Ist die dielektrische Funktion für den sichtbaren und ultravioletten Bereich bekannt, kann sie, mit Hilfe der KKT, aus den Reflexionsdaten auf den infraroten Bereich erweitert werden [78, 82, 84]. Dazu müssen die Spektren für $\omega \rightarrow \infty$ und $\omega \rightarrow 0$ extrapoliert werden. Die Extrapolation für $\omega \rightarrow \infty$ kann durch das Anhängen eines $a_1\omega^{-2}$ - und $a_2\omega^{-4}$ -Terms an das gemessene Spektrum geschehen [78]. Da die KKT aber zur Bestimmung der dielektrischen Funktion im Infrarot benötigt wird, ist für diesen Bereich der Einfluß dieser Extrapolation eher gering. Die Extrapolation der Reflexionsspektren von Metallen in Richtung $\omega = 0$ kann mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Rubens durchgeführt werden [78, 82]:

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma_0}}, \quad (4.1)$$

wobei σ_0 die Gleichstromleitfähigkeit ist. Die Gültigkeit des Gesetzes ist in der Regel auf $\omega < 10^{14} \text{ s}^{-1}$ beschränkt, da oberhalb dieser Frequenz häufig die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht mehr vernachlässigt werden darf [81]. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 ist mit Hilfe

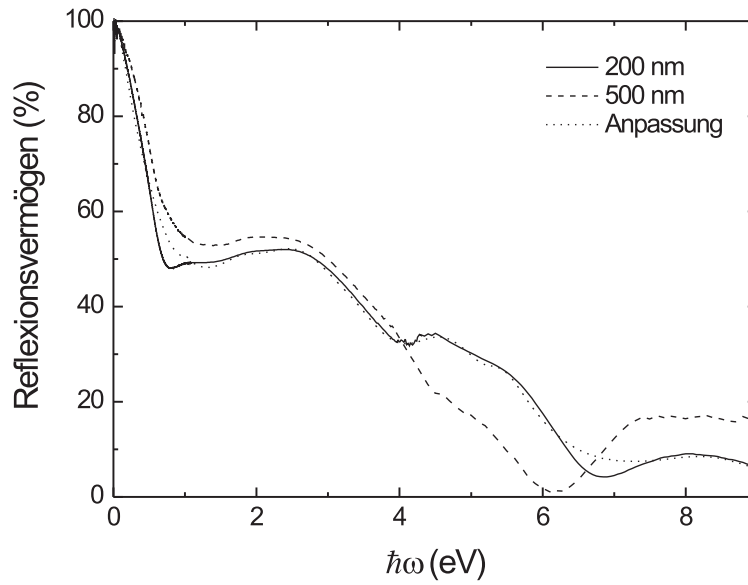


Abbildung 4.2: Reflexionsspektren zweier Y-Filme unterschiedlicher Dicke auf CaF_2 und Anpassung an den 200 nm dicken Film mit Hilfe eines Drudeterms und mehrerer Lorentzoszillatoren.

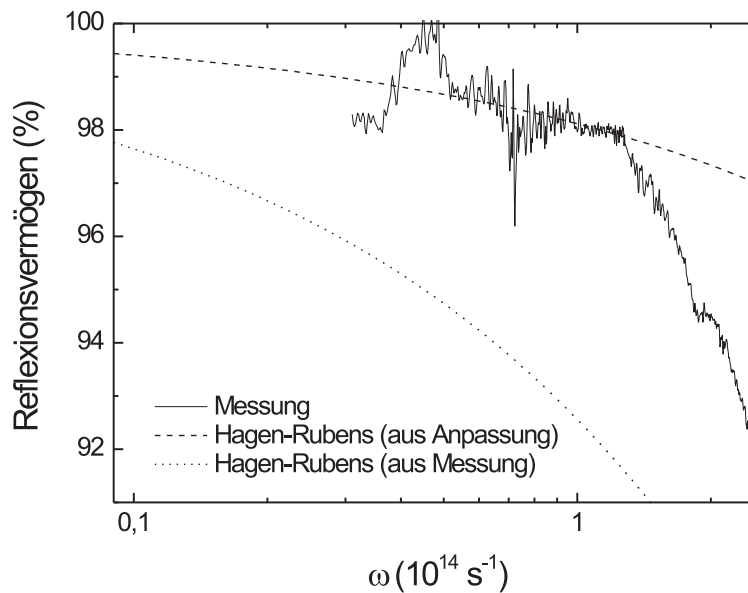


Abbildung 4.3: Vergleich des Reflexionsspektrums des 200 nm dicken Y-Films mit dem Gesetz von Hagen-Rubens. Zur Erklärung der gestrichelten und der gepunkteten Linie siehe Text.

einer Widerstandsmessung durch die 4-Punkt-Meßmethode in DC-Technik ermittelt worden. Für den 200 nm dicken Film ergibt sich für σ_0 ein Wert von $1,15 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Er liegt damit leicht unterhalb des in der Literatur angegebenen Wertes für Y-Volumenmaterial von $1,53 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [87]. Abb. 4.3 zeigt den Verlauf des Reflexionsvermögens nach dem Gesetz von Hagen-Rubens mit dem gemessenen σ_0 als gepunktete Linie im Vergleich mit dem optisch bestimmten Reflexionsvermögen für den 200 nm dicken Film. Zwischen beiden Verläufen gibt es eine deutliche Diskrepanz. Bei der gestrichelten Linie in Abb. 4.3 ist eine umgekehrte Vorgehensweise verfolgt worden. Das Gesetz von Hagen-Rubens ist an die optischen Daten angepaßt worden. Daraus ergibt sich beim 200 nm dicken Film für σ_0 ein Wert von $1,8 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Beim 500 nm dicken Film erhält man einen etwas kleineren Wert mit $\sigma_0 = 0,8 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Die auf diese Art und Weise bestimmten Werte sind somit ca. 10 Mal größer als der gemessene Wert. Das Auftreten solcher Diskrepanzen ist bei dünnen Filmen durchaus möglich, da optische Messungen Inhomogenitäten innerhalb bestimmter Teilbereiche des Films, wie z.B. lokale Verunreinigungen, besser erfassen als Widerstandsmessungen. Ungewöhnlich ist dabei allerdings die bessere und nicht schlechtere Leitfähigkeit bei den optischen Messungen. Insgesamt betrachtet erscheint in diesem Fall eine Anwendung der Extrapolation mit dem Gesetz von Hagen-Rubens fragwürdig. Daher wird zur Bestimmung der dielektrischen Funktion, um den möglichen Fehler durch eine Extrapolation zu vermeiden und außerdem evtl. Einflüsse des CaF_2 -Substrats im IR auszuschliessen, keine KKT durchgeführt. Stattdessen erfolgt eine Anpassung an die gemessenen Reflexionsdaten mit Hilfe des Vielschichtmodells. Dies setzt allerdings die Kenntnis der optischen Konstanten für das CaF_2 -Substrat voraus.

Optische Konstanten des CaF_2 -Substrats

CaF_2 ist ein Isolator, dessen Fundamentalabsorption im Bereich von 12 eV liegt [114]. Der Bereich zwischen 1 und 10 eV zeigt relativ wenig Dispersion in den optischen Konstanten. Die

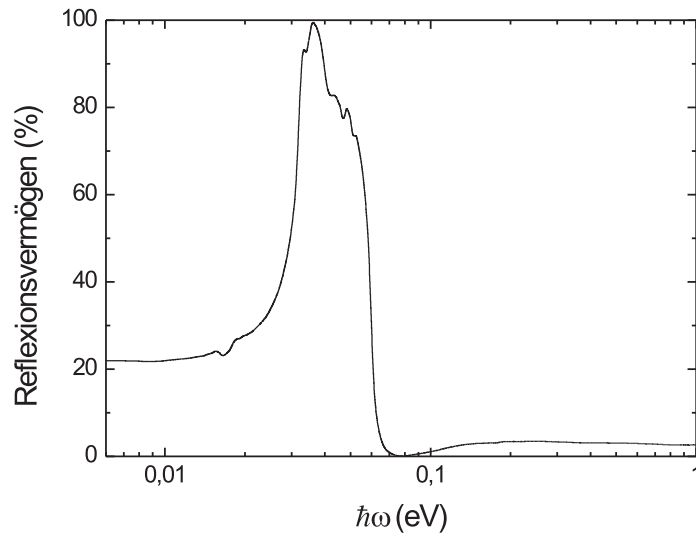


Abbildung 4.4: Gemessenes Reflexionsspektrum eines ca. 1 mm dicken CaF_2 -Substrats im IR.

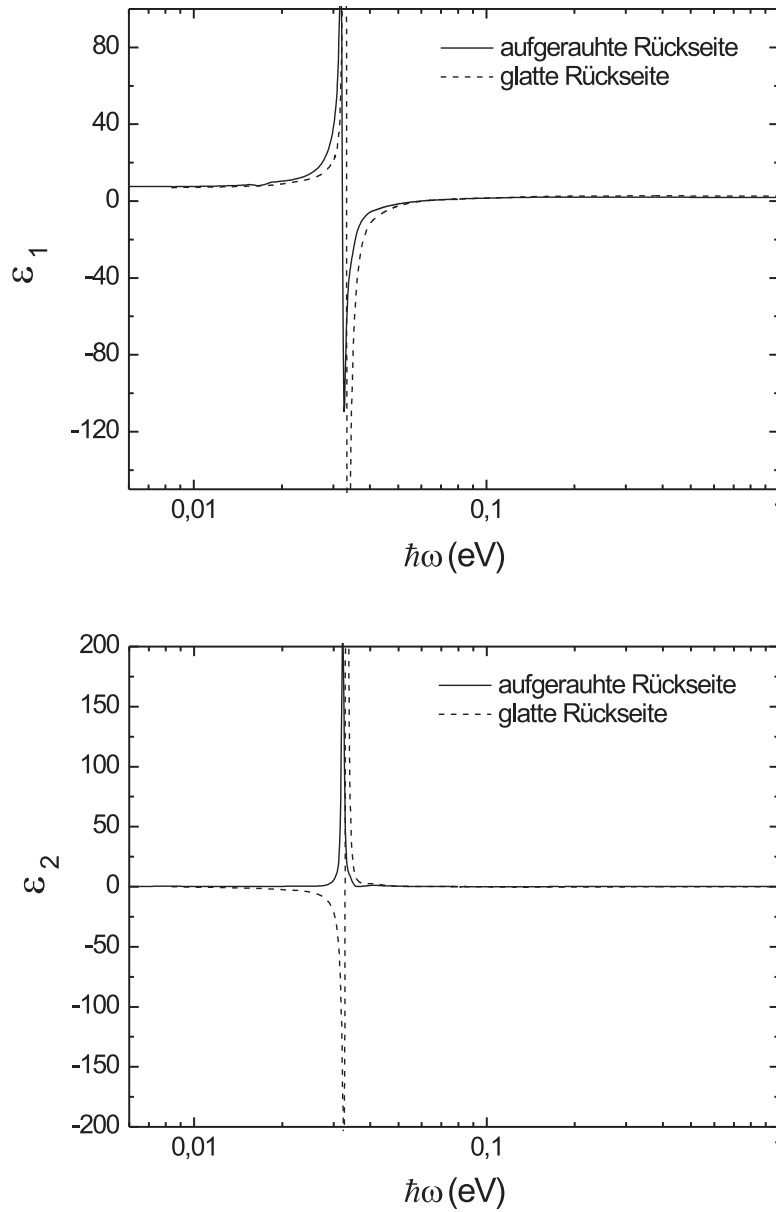


Abbildung 4.5: Die mittels KKT bestimmten optischen Konstanten einer CaF_2 -Probe mit glatter und aufgerauhter Rückseite.

Literaturdaten [144] sind mit Ellipsometriemessungen an CaF_2 -Substraten überprüft worden und stimmen gut miteinander überein. Im Bereich bei ca. 40 meV tritt allerdings eine starke Reststrahlenbande auf, wie man anhand eines gemessenen Reflexionsspektrums in Abbildung 4.4 erkennen kann. Hervorgerufen wird die Reststrahlenbande durch die ionogene Bindung zwischen dem Erdalkalimetall- und dem Fluoratom.

Das Reflexionsspektrum läßt sich mit Hilfe der KKT in die dielektrische Funktion umrechnen. Hier spielt es eine entscheidende Rolle, ob man ein Substrat mit glatten Oberflächen benutzt, wie es seitens des Herstellers geliefert wird, oder ob eine Seite des Substrats aufgerauht wurde. Zum Vergleich ist die Reflexion eines unbehandelten und eines einseitig mit Schmirgelpapier aufgerauhten Substrats gemessen worden. Beide Spektren sind zu $\hbar\omega = 0$ eV auf den konstanten Reflexionswert von 22 % fortgesetzt worden, da unterhalb der Reststrahlenbande keine weiteren Übergänge zu erwarten sind. Zu höheren Energien sind die Spektren durch Anhängen von Literaturdaten [144] erweitert worden. Abbildung 4.5 zeigt schließlich den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, wie sie mit der KKT für beide Fälle ermittelt wurden.

Man erkennt deutlich, daß die KKT bei glatter Rückseite zu falschen dielektrischen Konstanten führt. Insbesondere ϵ_2 wird negativ, was physikalisch nicht zu erklären ist. Zurückzuführen ist dieses optische Verhalten auf Vielfachreflexionen an den parallelen Oberflächen des Substrats. Zu diesem Zweck wurde darauf geachtet, daß bei Messungen im IR in dieser Arbeit nur rückseitig aufgerauhte CaF_2 -Substrate verwendet wurden.

Dielektrische Funktion von Y-Filmen

Die dielektrische Funktion des Y-Films wird durch Addition eines Drudeterms gemäß Gleichung 2.24 mit mehreren Lorentzoszillatoren nach Gleichung 2.20 an das Reflexionsspektrum angepaßt. Die Anpassung an den 200 nm dicken Film ist in Abb. 4.2 als gepunktete Linie eingezeichnet. Tabelle 4.1 gibt die ermittelten Anpaßparameter wieder. Abb. 4.6 zeigt die daraus resultierende dielektrische Funktion.

In der Literatur existieren verhältnismäßig wenig experimentelle Daten für Y. Zum einen sind kalorimetrische Absorptionsdaten und Daten aus Reflexionsmessungen im Spektralbereich von 0,1 bis 25 eV an Y-Einkristallen bei 4,2 K [108, 109] ermittelt, zum anderen sind ellipsometrische Daten an mit Pd abgedeckten Filmen im Bereich von 0,5 bis 4,5 eV bei Raumtemperatur gemessen worden [37]. Die Daten aus den dortigen Anpassungen sind ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgeführt. Da Y in der hcp-Struktur kristallisiert, wird im Bereich unterhalb 1,5 eV eine starke Anisotropie

$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\gamma$ (eV)	ϵ_∞	$\hbar\omega_{p,V}$ (eV)	$\hbar\omega_{p,Pd}$ (eV)
10,16	5,99	3,9	10 - 11	3,43
$\hbar\omega$ (eV)	f (eV ²)	$\hbar\gamma$ (eV)	$\hbar\omega_V$ (eV)	$\hbar\omega_{Pd}$ (eV)
0,11	4,16	0,01	-	-
1,01	0,23	0,18	0,75	-
1,28	0,14	0,42	1,15	1,34
1,80	13,10	0,96	1,75	1,88
2,39	22,64	1,19	2,2	-
3,29	1,13	0,79	-	-
4,46	13,85	1,24	-	-
5,34	2,20	0,63	5,2	5,66
8,44	11,08	1,70	7,7	-

Tabelle 4.1: Die Werte für die Anpassung in Abb. 4.2 mit einem Drudeterm und mehreren Lorentz-Oszillatoren an den 200 nm dicken Y-Film auf CaF_2 . Diese stehen in den ersten drei Spalten. Zusätzlich angegeben sind die Literaturwerte von Volumenmaterial (mit V indiziert) für den Fall $\vec{E} \perp c$ [108, 109] und den mit Pd-abgedeckten Filmen (mit Pd indiziert) [37].

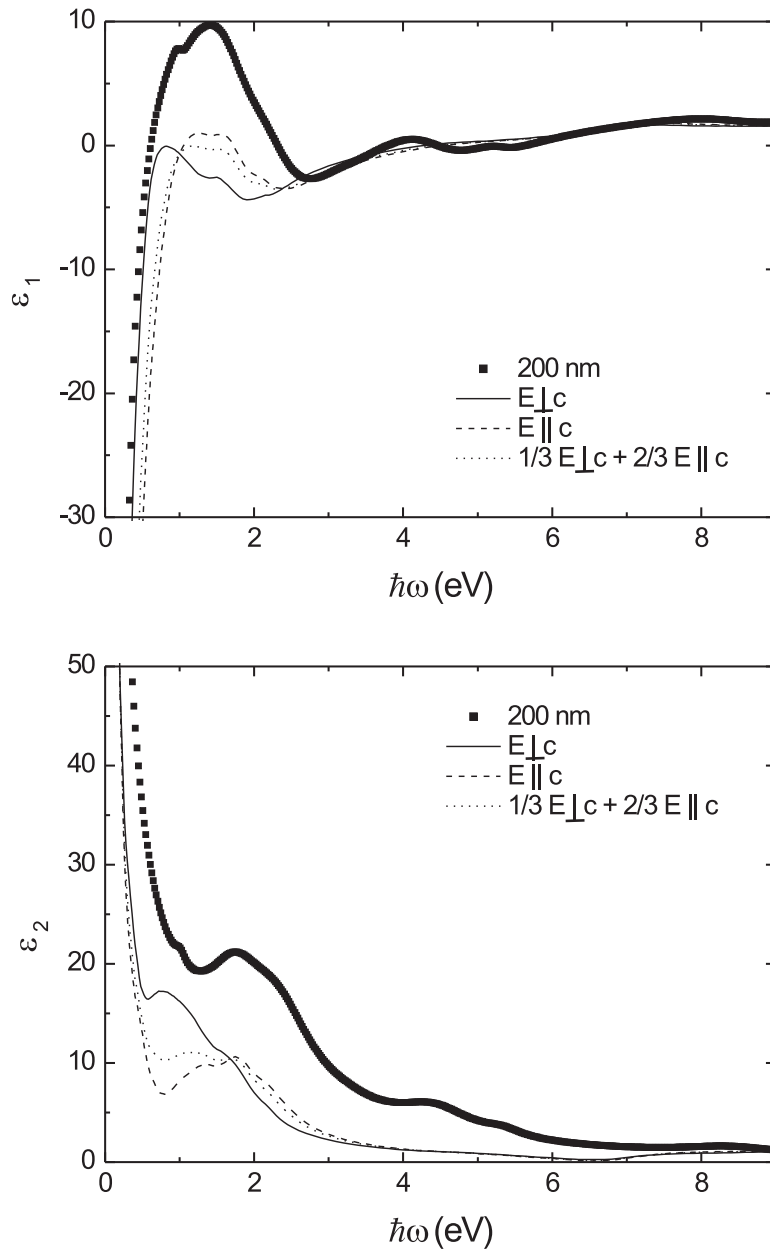


Abbildung 4.6: Vergleich der aus der Anpassung ermittelten dielektrischen Funktion eines 200 nm dicken Y-Films mit Daten von Y-Einkristallen [108, 109].

der dielektrischen Funktion bzgl. des elektrischen Feldvektors \vec{E} senkrecht (\perp) und parallel (\parallel) zur c -Achse beobachtet [108]. Für polykristalline Proben wird eine Mittelung von $\epsilon_{poly} = \frac{1}{3}\epsilon_{\perp} + \frac{2}{3}\epsilon_{\parallel}$ angegeben [37]. Die dielektrische Funktion für Y-Einkristalle ist zum Vergleich in Abb. 4.6 dargestellt.

Vergleicht man den Spektralbereich zwischen 4 und 8 eV, so ergibt sich im Rahmen des Meßfehlers für ϵ_1 die beste Übereinstimmung mit den Volumendaten. Für ϵ_2 liegen die Film-Werte etwas höher als die der Einkristalle. Vergleicht man die Energien der Übergänge in diesem Bereich, so ist beim Film die Energie des Übergangs bei 8,4 eV leicht erhöht gegenüber der des Einkristalls bei 7,8 eV. Der Übergangsenergie bei 5,3 eV stimmt dagegen recht gut mit der des Volumenmaterials bei 5,2 eV überein. Bei den mit Pd abgedeckten Filmen von A. T. M. VAN GOGH liegt er bei 5,6 eV. Dieser Wert folgt aus der Anpassung, befindet sich aber nicht mehr innerhalb des dortigen Meßbereichs [37]. Der Übergang bei 4,5 eV taucht weder in den Spektren der Pd-abgedeckten Filme, noch bei den Einkristallmessungen auf. Bei den Messungen der Filme von A. T. M. VAN GOGH liegt gerade hier die Grenze des Meßbereichs, so daß für Filme generell sein Vorhandensein nicht unbedingt auszuschließen ist. Ob es sich dabei um eine Struktur handelt, die z.B. auf eine Verunreinigung im Film zurückzuführen ist, oder um einen für Y-Filme typischen Übergang, läßt sich aus den hier durchgeführten Messungen nicht bestimmen.

Unterhalb von 4 eV kommt es in den Absolutwerten nicht nur bei ϵ_2 , sondern auch bei ϵ_1 zu Abweichungen. Beide sind deutlich erhöht gegenüber den Volumenwerten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Anpassung an das Reflexionsminimum bei 1 eV in Abb. 4.2 als außerordentlich schwierig erwiesen hat. Wie man in Abb. 4.2 erkennen kann, wird es von der Anpassung nur bedingt gut wiedergegeben. Auch die Hinzunahme weiterer Oszillatoren in die Anpassung bringt keine Verbesserung. Daher ist der Fehler in den Absolutwerten von ϵ_1 und ϵ_2 im Bereich zwischen 1 und 2 eV sicherlich höher anzunehmen als dies bei den restlichen Energien der Fall ist. Dies ist auch aus dem direkten Vergleich zwischen den angepassten Daten in Abb. 4.6 und den ellipsometrisch gemessenen in Abb. 4.1 (oben) ersichtlich. Auch hier sind im Bereich zwischen 1 und 2 eV Unterschiede in den Kurvenverläufen zu erkennen. Dabei ist allerdings ebenfalls zu beachten, daß unterhalb 2 eV die Transmission des Y-Films steigt (s. Abb. 4.1 (unten)) und somit Anteile des Substrats in den Spektren in Abb. 4.1 (oben) auftreten, wohingegen sie in den Spektren in Abb. 4.6 herausgerechnet sind. Aufgrund dieser Unsicherheiten in den Absolutwerten soll daher das Hauptaugenmerk auf den Verlauf der dielektrischen Funktion gelegt werden. Auf den ersten Blick ist allerdings zunächst keine eindeutige Zuordnung an ϵ_\perp , ϵ_\parallel oder ϵ_{poly} möglich. Die Daten entsprechen eher einer Mischung aus allen drei Möglichkeiten. Weitere Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich aus den Energien der Übergänge. Diese erweisen sich beim Y unterhalb 1,4 eV als polarisationsabhängig [108, 109]. Die Übergänge bei 1,3 und 1,8 eV finden sich auch in den Literaturdaten der mit Pd abgedeckten Filme wieder [37]. Sie sind gegenüber den Werten für Volumenmaterial um 0,1 eV erhöht [108, 109]. Die Übergänge bei 2,4 und 3,3 eV sind nur bei dem Volumenmaterial beobachtet worden [108, 109]. Gemäß Berechnungen der Zustandsdichte von S. L. ALTMANN *et al.* werden diese Strukturen Interbandübergängen unter Beteiligung der *d*-Band-Zustände zugeordnet [110]. Diese Berechnungen werden durch Messungen der Photoemission gestützt [111].

Bei Übergangsmetallen liegen die *d*-Bänder sehr nahe an der Fermi-Energie und können diese gelegentlich überschneiden. Oberhalb von 0,15 eV und unterhalb 1 eV berichten J. H. WEAVER *et al.* deshalb von möglichen niederenergetischen Interbandübergängen, ohne genaue Werte dafür anzugeben [108]. Dies deckt sich mit der Anpassung eines Übergangs bei 0,1 eV. In der Literatur wird für $\vec{E} \perp c$ lediglich ein Übergang bei 0,75 eV beobachtet. Dieser scheint hier auf 1,0 eV verschoben zu sein. Ein nur für den Fall $\vec{E} \parallel c$ auftretender Übergang in den Volumendaten bei 0,45 eV tritt bei den hier gemessenen dünnen Filmen nicht auf. Tendenziell bestätigen die Energien der Übergänge die Beobachtung von A. T. M. VAN GOGH, daß bei der hier gewählten Meßkonfiguration und im Fall epitaktischen Wachstums dünner Y-Filme, die dielektrische Funktion mit ϵ_\perp übereinstimmt [37], auch wenn aufgrund anderer Anteile dieses Verhalten bei den hier untersuchten Filmen nicht ganz so stark ausgeprägt ist.

Eine direkte Zuordnung der Übergänge zu einer Bandstruktur ist schwierig. Generell sind Strukturen in den Daten mit parallelen Bändern und einer hohen gefalteten Zustandsdichte korreliert. Außerdem müssen die gruppentheoretischen Auswahlregeln erfüllt sein. Speziell im Fall eines Metalls können die Übergänge dabei auch über ein ausgedehntes Volumen des k -Raums auftreten. Eine definitive Erklärung einer Struktur in den Meßdaten bedarf nicht nur der Kenntnis der Bänder und eines theoretisch berechneten ϵ_2 , sondern auch der Wellenfunktionen und der Dipolmatrix-Elemente. An theoretischen Daten für das Y existieren allerdings derzeit neben den

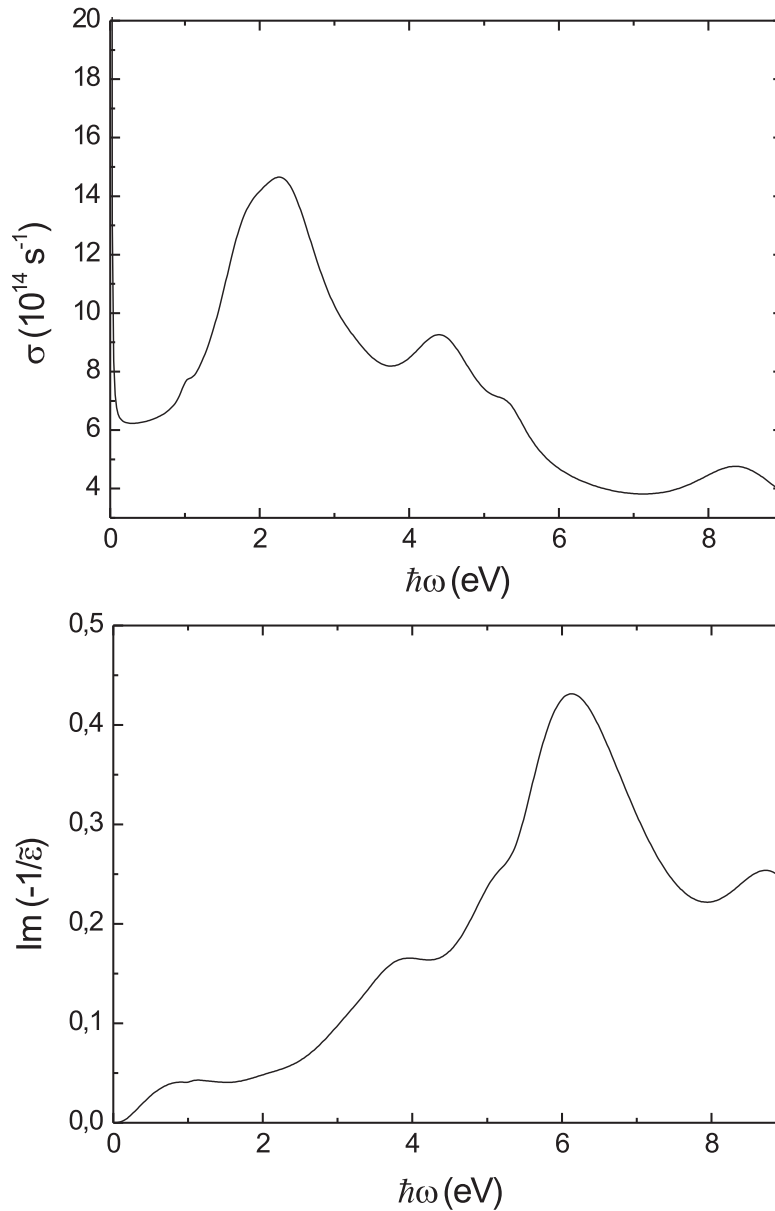


Abbildung 4.7: Oben: Realteil der Leitfähigkeit eines 200 nm dicken Y-Films nach Gleichung 2.34. Unten: Die zugehörige Energieverlust-Funktion nach Gleichung 2.35.

Zustandsdichterechnungen [31, 110, 112] nur noch strukturelle Eigenschaften [113]. Berechnungen der Bandstruktur des Y sind nicht publiziert. Die Zuordnung der Übergänge orientiert sich daher in der Literatur an den Bandstrukturen des Scandiums [108] oder des Zirkoniums [109]. Eine andere Darstellung der Interbandübergänge als durch die dielektrische Funktion kann mit Hilfe der optischen Leitfähigkeit erfolgen. Diese ist bei kleinen Frequenzen besser geeignet als ϵ_2 , da sie direkt proportional zur Absorption ist. ϵ_2 muß dagegen noch mit ω multipliziert werden (s. Gleichung 2.34). Abb. 4.7 (oben) zeigt die optische Leitfähigkeit.

Zur Abschätzung der abgeschirmten Plasmaresonanz $\hbar\omega_p^*$ kann die Energieverlust-Funktion gemäß Gleichung 2.35 verwendet werden. Dabei gilt die folgende Faustregel: wenn $\epsilon_1 \rightarrow 0$, $\epsilon_2 < 1$ und $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon})$ einen Höchstwert annimmt, dann tritt dort die Plasmaresonanz $\hbar\omega_p$ auf. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn sich freie und gebundene Ladungsträger überlagern, d.h. Interbandübergänge den Verlauf stören. Das ursprünglich bei $\hbar\omega_p$ liegende Maximum verschiebt sich im Verlauf von $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon})$ zu kleineren Energien nach $\hbar\omega_p^*$. Wie Abb. 4.7 (unten) zeigt, wird im Fall des Y die Plasmaresonanz von Interbandübergängen überlagert. Das Maximum im Verlauf von $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon})$ bei 6,1 eV wird $\hbar\omega_p^*$ zugeordnet. Damit ist es gegenüber dem Volumenwert bei 5,4 eV [109] zu höheren Energien verschoben. Der Wert von $\hbar\omega_p$ wurde aus der Anpassung zu 10,2 eV bestimmt. Damit stimmt er mit dem Wert für Volumenmaterial mit 10 bis 11 eV recht gut überein [109]. Aus der Anpassung von Ellipsometrie-Messungen an Y-Filmen folgt in der Literatur ein zu kleiner Wert von 3,43 eV [37]. Dieser Wert wird ermittelt, wenn das Reflexionsminimum in Abb. 4.2 bei ca. 0,8 eV bzw. die zugehörigen Strukturen in der dielektrischen Funktion mit der abgeschirmten Plasmaenergie verwechselt werden. Zur Bestätigung, daß 3,43 eV zu klein sind, soll im folgenden eine Abschätzung durchgeführt werden. Einen unteren Grenzwert für die Energie der Plasmaresonanz bei Überlagerung mit Interbandübergängen liefert die Funktion der effektiven Zahl der Ladungsträger pro Atom:

$$N_{eff} = \frac{2mV}{\pi e^2} \int_0^\omega \sigma(\omega') d\omega'. \quad (4.2)$$

N_{eff} ist die effektive Zahl der Elektronen pro Atom und m streng genommen die effektive Masse der Elektronen. Da diese allerdings unbekannt ist, wurde sie in erster Näherung gleich der freien Elektronenmasse gesetzt. Abb. 4.8 zeigt die N_{eff} -Funktion abhängig von der Energie. Man sieht deutlich, daß N_{eff} einen Wert von 3 erst bei ca. 8 eV erreicht. Geht man davon aus, daß Y eine Wertigkeit von 3+ besitzt, daß also für Y drei Ladungsträger zum Ladungstransport beitragen, erscheint die Annahme einer Plasmaresonanz bei 3,43 eV eher unwahrscheinlich (hier ist $N_{eff} \approx 1,9$). Desweiteren tragen auch die Interbandübergänge mit zu N_{eff} bei, so daß die Funktion auch einen Wert über 3 erreichen kann. Insofern unterstützt diese Betrachtung eher den aus der Anpassung gewonnenen Wert von 10,2 eV für $\hbar\omega_p$.

Aus dem Vergleich mit der Literatur wird deutlich, daß durchaus Unterschiede in den Spektren zu verzeichnen sind. Da diese Unterschiede auch mit den Daten anderer Y-Filme auftreten, können nicht nur reine Dünnschichteigenschaften, wie Verspannungen oder Rekonstruktionen, eine Rolle spielen. Eine mögliche Ursache kann im Oxidationsverhalten der Filme zu finden sein. Anders als die mit Pd abgedeckten Filme, sind sie direkt der Umgebungsluft ausgesetzt, so daß es zu Oxidationsprozessen kommen kann. Der nächste Abschnitt soll daher den Einfluß von Oxiden kurz diskutieren. Eine andere mögliche Ursache für die Abweichungen in den Daten, können schon in den Proben vorhandene H-Anteile sein. Zum einen ist H das am meisten vorhandene Restgas in UHV-Systemen, zum anderen ist Y für H ein hervorragendes Getter-Material. Durchschnittlich wird eine H-Konzentration von $x = 0,09$ angegeben [106]. Auf den Einfluß des H bei kleinen Konzentrationen wird in der Diskussion der α^* -Phase eingegangen.

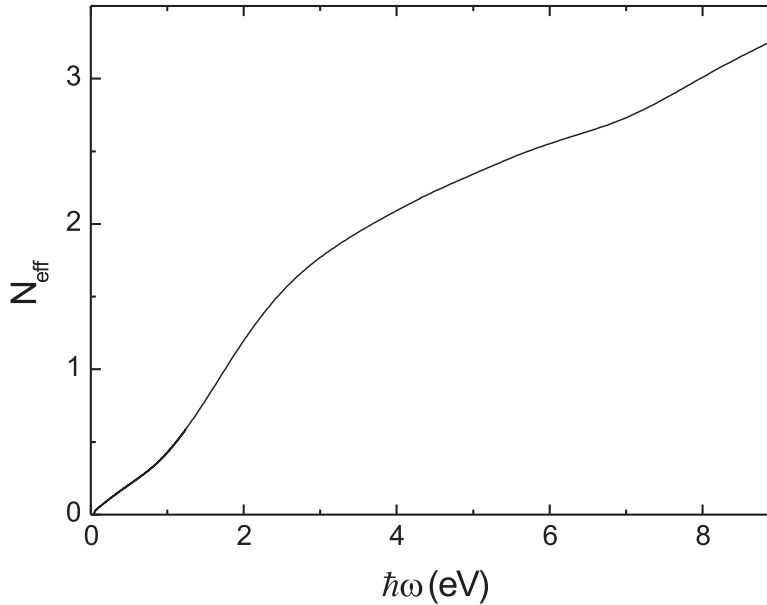


Abbildung 4.8: Effektive Zahl der Ladungsträger pro Atom als Funktion der Energie eines 200 nm dicken Y-Films auf CaF_2 .

4.1.3 Oxidationsverhalten

Y besitzt unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur eine sehr langsame Oxidationskinetik. Mittels optischer Methoden [19] wurde an 200 nm dicken gesputterten Filmen nach einem Tag eine 1 nm dicke Y_2O_3 -Schicht an der Oberfläche festgestellt. Im Verlauf von 60 Tagen ist diese Schicht auf ca. 3 nm angewachsen. Die Annahme für ein solches Verhalten wird durch Auger-Elektronen-Spektroskopie-Untersuchungen gestützt [18]. Um den Einfluß einer solchen Y_2O_3 -Schicht auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, sind Modellrechnungen mit den Reflexionsdaten verglichen worden. Diese sind in Abb. 4.9 für verschiedene Schichtdicken dargestellt.

Zur Berechnung wurde wieder der Vielschichtformalismus verwendet. Sowohl für die Y-Daten [109], als auch die Y_2O_3 -Daten wurden Volumenwerte [144] verwendet. Die Anisotropie des Y wurde wiederum durch Mittelung mit $\epsilon_{\text{poly}} = \frac{1}{3}\epsilon_{\perp} + \frac{2}{3}\epsilon_{\parallel}$ berücksichtigt. Man erkennt einen deutlichen Anstieg in der Reflexion, sowie das Ausbilden von Strukturen ab Energien von 5,5 eV. Dieses Verhalten wurde qualitativ auch schon in optischen Messungen an Volumenmaterial beobachtet [109]. Desweiteren ist eine Verschiebung des Plasmaminimums zu kleineren Energien zu beobachten. Tendenziell erklärt dieses Verhalten durchaus Unterschiede in den Reflexionsspektren verschiedener Proben. Vergleicht man z.B. den 200 nm mit dem 500 nm dicken Y-Film in Abb. 4.2, kann angenommen werden, daß der 500 nm Y-Film stärker oxidiert ist, da bei letzterem das Reflexionsvermögen oberhalb 7 eV deutlich höher als beim 200 nm dicken Film ist. Eine vollständige Anpassung dünner Y_2O_3 -Schichten an die Spektren ist allerdings nicht möglich. J. N. HUIBERTS *et al.* gehen in ihren Beobachtungen aus Widerstands- und Rutherfordstreuexperimenten nicht nur von glatten Oxidationsschichten an der Oberfläche aus, sondern

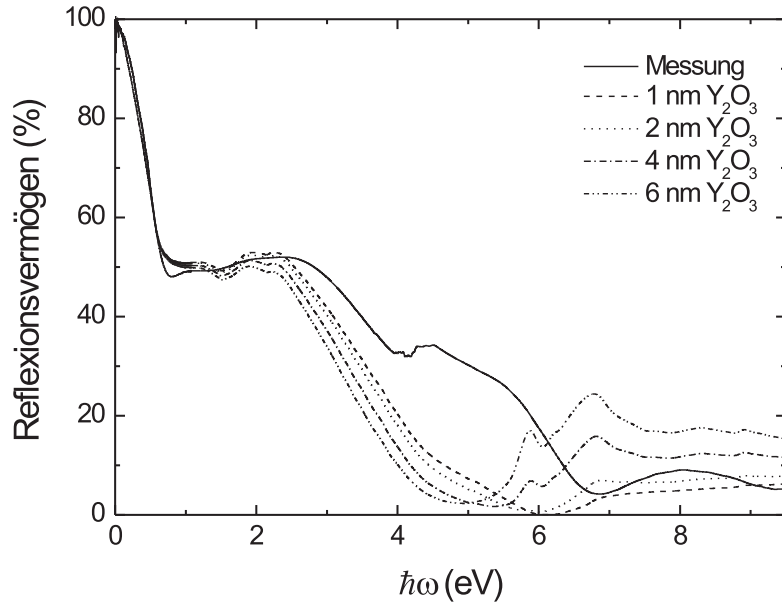


Abbildung 4.9: Vergleich des Reflexionsspektrums einer Y-Schicht (200 nm auf 1 mm CaF_2) mit Modellrechnungen für Y bedeckt mit Y_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Dicke. Der Verlauf der Rechnung von Y ohne Y_2O_3 -Schicht unterscheidet sich nicht wesentlich von dem mit einer 1 nm dicken Y_2O_3 -Schicht und ist daher nicht eingezeichnet.

von inselähnlichen Bereichen, die bis zu 200 nm in die Y-Schicht eindringen können [34]. Die Sauerstoffdiffusion soll dabei entlang der Korngrenzen des Materials stattfinden. Um dies in der optischen Anpassung zu berücksichtigen, wurde das oben beschriebene Dünnschichtmodell für die darunter liegende Y-Schicht mit der effektiven Mediumtheorie von D. A. G. BRUGGEMAN [115] erweitert. Allerdings bringt auch diese Erweiterung keine Verbesserung in der Anpassung. Dennoch wird aus beiden Modellrechnungen deutlich, daß die Oxidation an der Oberfläche auch bei Filmen Unterschiede in den Spektren oberhalb 5 eV verursacht. Sie kann allerdings nicht das Auftauchen zusätzlicher Oszillatoren unterhalb 5 eV gegenüber dem Volumenmaterial erklären.

4.1.4 α^* - YH_x -Phase

Das Auftreten bestimmter Anomalien in α^* - YH_x -Filmen vom metallischen Widerstandsverlauf hilft bei der Abschätzung der H-Konzentration sowie der Phase, in der sich der Film befindet. Zu diesem Thema werden Ramanspektren diskutiert. Hier treten Veränderungen mit dem Vorhandensein von H-Atomen im Y-Gitter auf. Letztendlich zeigen sich auch in den optischen Spektren konzentrationsabhängige Unterschiede.

Widerstandsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit bzw. der spezifische Widerstand eines Materials hängen von der Temperatur ab. Speziell der spezifische Widerstand eines Metalls folgt dabei normalerweise der Matthiesenschen Regel [87, 180]:

$$\rho(T) = \rho_{Rest} + \rho_{Phonon}(T). \quad (4.3)$$

Der temperaturunabhängige Restwiderstand ρ_{Rest} wird in erster Linie durch Elektronenstreuung an Gitterfehlern, Korngrenzen (*grain boundaries*) oder Mikrorissen (*microcracks*) verursacht [87]. $\rho_{Phonon}(T)$ kommt durch die Streuung der Elektronen an den Phononen zustande. Er ist proportional zur Besetzung der Phononenzustandsdichte und dominiert gegenüber ρ_{Rest} bei hoher Temperatur, wohingegen er bei kleiner Temperatur vernachlässigbar ist [87, 180]. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit von $\rho_{Phonon}(T)$ orientiert sich dabei an der Debye-Temperatur Θ_D [180]. Gilt $T > \Theta_D$, so ist $\rho_{Phonon} \sim T$, gilt hingegen $T \ll \Theta_D$, so ist $\rho_{Phonon} \sim T^5$. Durch die in der Theorie besprochenen H-Ordnungsphänomene in YH_x kommt es auch schon bei kleinem x zu Abweichungen vom üblichen metallischen Verhalten bzw. der Matthiesen-Regel.

Zur Charakterisierung der *in-situ* hydrierten Proben wurden daher Messungen des Widerstands von Anna Otop an der Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig durchgeführt. Der spezifische Widerstand ist mit Hilfe der 4-Punkt-Gleichstrom-Methode ermittelt worden. Der Meßvorgang erfolgte dabei während des Aufwärmens. Abb. 4.10 (oben) zeigt den spezifischen Widerstand des *in-situ*- YH_x -Films, der bei $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde, über der Temperatur. Die Kurve zeigt auf den ersten Blick einen metallischen Verlauf. ρ_{Rest} beträgt dabei $397 \mu\Omega\text{cm}$. Er ist gegenüber den Werten von Y-Volumenmaterial mit ca. $6 \mu\Omega\text{cm}$ [24] oder epitaktischen Y-Filmen mit $125 - 175 \mu\Omega\text{cm}$ [21] deutlich erhöht. Dieses Verhalten ist aber durch das vermehrte Auftreten von Korngrenzen und anderen Gitterfehlern in polykristallinem Material nicht ungewöhnlich. CeN z.B., dessen spezifischer Widerstand zwischen $7 - 130 \mu\Omega\text{cm}$ liegt, weist als polykristalliner Film Werte zwischen 460 und $2 \times 10^8 \mu\Omega\text{cm}$ auf [117]. Ebenso kann Oxidation eine Rolle spielen.

Aus der Steigung des linearen Anteils von $\rho_{Phonon}(T)$ kann der Temperatur-Koeffizient des Widerstands (*temperature coefficient of resistivity*, TCR) bestimmt werden. Dieser ist definiert durch:

$$\text{TCR} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 \Delta T}. \quad (4.4)$$

In diesem Fall wurden $\rho = \rho_{250}$, $\rho_0 = \rho_{60}$ und $\Delta T = 190$ K gewählt. TCR beträgt $1,80 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und liegt damit vergleichsweise unterhalb der Werte der meisten anderen Metalle wie z.B. Silber ($3,8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) oder Gold ($3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Auffällig ist das frühe Einsetzen des linearen Verlaufs bei ca. 50 K. Es liegt damit deutlich unterhalb der Debye-Temperatur von Y mit $\Theta_D = 214$ K [24, 34]. Als Ursache wird eine anisotrope Streuung an den Phononen angegeben [24, 116]. Diese Anisotropie ist temperaturabhängig und äußert sich u.a. in einem linearen Widerstandsverlauf ρ_{linear} oberhalb von $\Theta_D/4$ [24]. Der Verlauf der spezifischen Widerstandskurve ab 50 K ist dabei nicht vollständig linear. Legt man eine Gerade durch die Datenpunkte bei 60 und 250 K, da bei diesen Temperaturen keine Anomalien in der α^* - YH_x -Phase zu erwarten sind, und zieht den linearen Anteil ab, so erkennt man im Bereich um 165 K eine Struktur. Diese ist in Abb. 4.10 (unten) dargestellt. Sie liegt damit $3 - 10$ K tiefer, als in der übrigen Literatur angegeben [24, 34]. Sie ist typisch für x zwischen

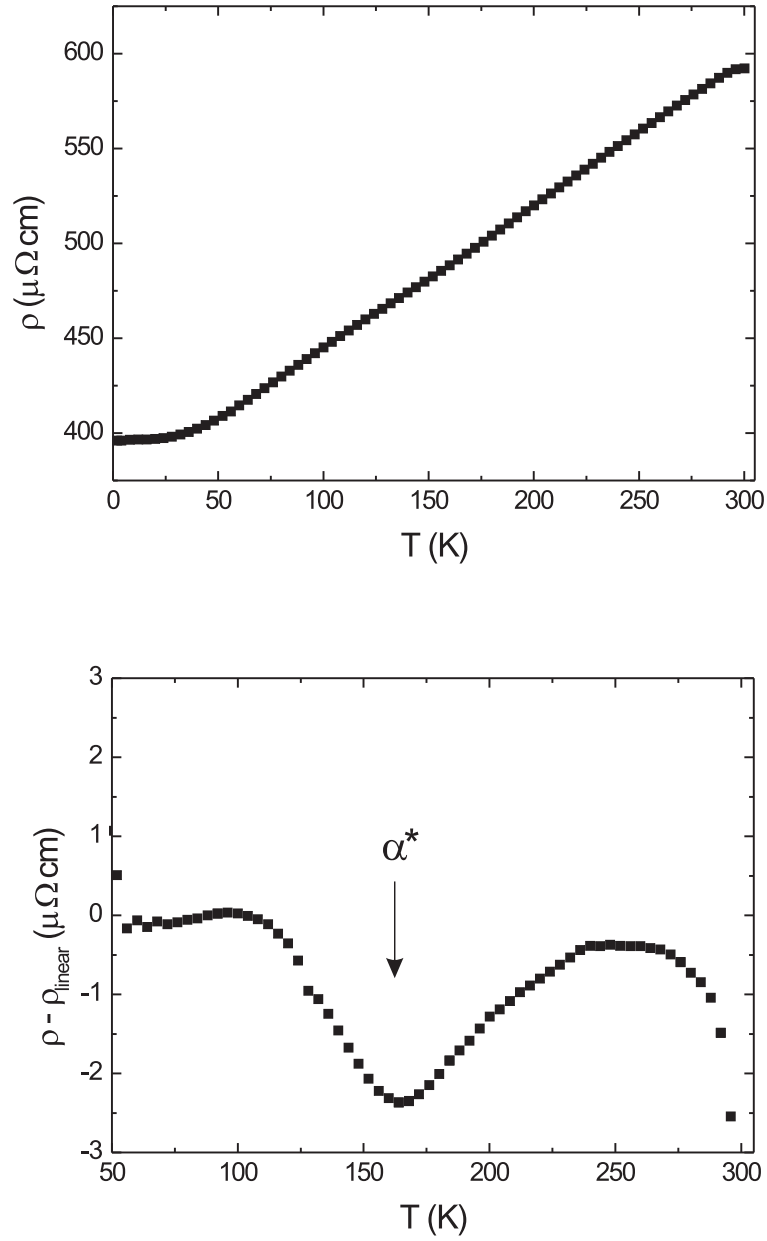


Abbildung 4.10: Oben: Spezifischer Widerstand des *in-situ*- YH_x -Films mit $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar (s. auch Abb. 3.7 a)). Unten: Obere spezifische Widerstandskurve oberhalb $\Theta_D/4$, nachdem der lineare Anteil ρ_{linear} , der durch die Daten bei 60 und 250 K geht, abgezogen wurde. Die Anomalie der α^* - YH_x -Phase ist durch den Pfeil gekennzeichnet.

0,05 und 0,24 [24]. Hervorgerufen wird sie durch die geordneten H-Paare auf den T-Plätzen in der hexagonalen Phase. Durch den H-Einbau in das Y-Gitter entstehen lokale H-Moden, die zu einer neuen Verteilung der Elektronenstreuung an den Phononen führen, wenn diese angeregt werden [24]. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß sich die Probe in der α^* -Phase

oder in der $\alpha^* + \beta$ -YH_x-Mischphase befindet. Letzteres ist möglich, wenn noch einige Kristallite in der α^* -Phase vorliegen, während andere bereits in die β -Phase gewechselt haben. Eine eindeutige Zuordnung aus den Widerstandsmessungen allein ist somit nicht möglich. Hier können Strukturuntersuchungen mit Ramanmessungen weiterhelfen.

Ramanmessungen

Neben den Widerstandsmessungen bietet auch die Bestimmung der Ramanspektren eine gute Möglichkeit, Aussagen über die Phase und Struktur, in der sich z.B. ein YH_x-Film befindet, zu treffen. Beim Ramaneffekt wird die inelastische Streuung von Licht an einem Material gemessen, wie sie z.B. durch Gitterschwingungen auftreten kann [82]. Durch die Erzeugung oder Vernichtung von Phononen findet eine Energieverschiebung des gestreuten Lichtes statt, die sich in Form von Linien in den Ramanspektren wiederfindet. Durchgeführt wurden die Ramanmessungen von Ana-Maria Carsteanu.

Zur Messung des Ramaneffekts ist ein kommerzielles Mikro-Raman-Spektrometer der Fa. Jobin Yvon LabRam HR mit einem Notch-Filter und einem Gittermonochromator benutzt worden. Die Anregung erfolgte durch einen Nd/YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm bei einer Leistung von 150 mW. Der Lichtstrahl läßt sich durch ein Mikroskopobjektiv auf wenige μm^2 fokussieren. Die Auflösung beträgt $2,3 \text{ cm}^{-1}$.

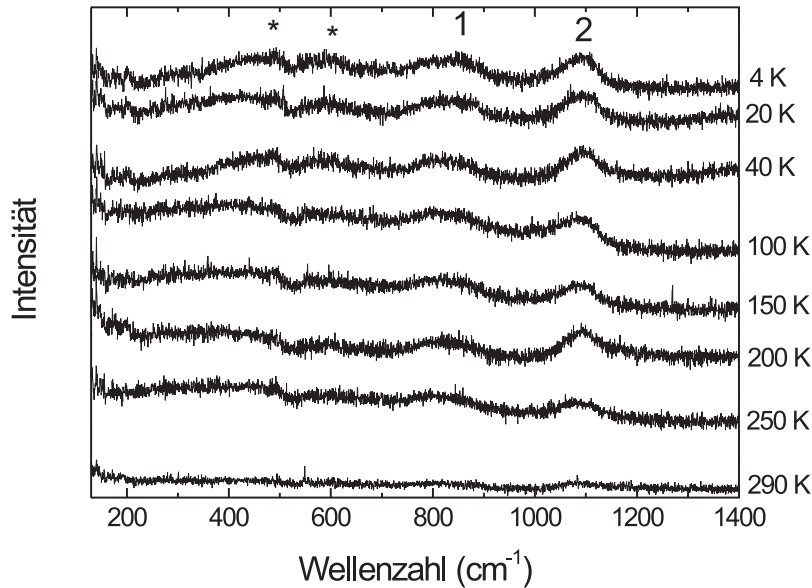


Abbildung 4.11: Temperaturabhängige Ramanspektren eines YH_x-Films, der mit $p_H = 2,0 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde. Die mit Zahlen gekennzeichneten Strukturen finden sich auch bei einem Film, der mit $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde in den Spektren wieder und werden H-Schwingungen zugeordnet. Die mit Sternchen gekennzeichneten Strukturen lassen sich nicht zuordnen. Die Spektren sind zur besseren Übersicht in der Intensität verschoben.

Reines Y besitzt eine einzige Ramanlinie bei $88,5 \text{ cm}^{-1}$ [118]. Abb. 4.11 zeigt das temperaturlaufgelöste Ramanspektrum des *in-situ*-YH_x-Films, der bei $p_H = 2,0 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde. Die Strukturen sind insgesamt sehr schwach ausgeprägt, was vermutlich an der geringen Eindringtiefe des anregenden Laserstrahls innerhalb des Metalls liegt. Dadurch verringert sich das Streuvolumen für das Licht und somit auch die Intensität der einzelnen Ramanlinien.

In allen Spektren finden sich vier sehr breite Linien, wobei die Linien 1 ($813 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) und 2 ($1098 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$) auch bei dem Film zu beobachten sind, der bei $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde. Die mit den * gekennzeichneten Linien ($474, 584 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$) sind dort nicht zu erkennen. Eine Zuordnung dieser Linien ist dabei schwierig. Möglicherweise handelt es sich um ein Artefakt der Meßapparatur, da bei ca. 500 cm^{-1} aufgrund des Gitterwechsels im Monochromator des Ramanspektrometers zwei einzeln aufgenommene Meßbereiche aneinandergehängt werden. Ein solches Zusammenfügen kann durchaus falsche Strukturen in den Spektren erzeugen. Vergleicht man die Wellenzahlen der Linien 1 und 2 mit Ergebnissen aus der Neutronenstreuung, so treten auch dort zwei Linien bei nahezu denselben Wellenzahlen auf (807 und 1082 cm^{-1}) [29, 11]. Beide Linien werden den Schwingungen der H-Atome auf den T-Plätzen zugeordnet. Die Linie bei 807 cm^{-1} entspricht dabei der Schwingung parallel zur *c*-Achse des Kristallgitters, die Linie bei 1082 cm^{-1} der senkrecht dazu. Da die hier gemessenen YH_x-Filme polykristallin aufgewachsen sind, sollten auch beide Schwingungen in den Spektren beobachtbar sein. Gestützt werden die experimentellen Ergebnisse durch theoretische Rechnungen, die bei 1082 cm^{-1} eine lokale H-Schwingungsmode für YH_{0,25} prognostizieren [32]. Entstehen soll diese Mode durch die in Abb. 2.7 dargestellte H-Paarbildung. Die Annahme, daß sich die Probe in der $\alpha^* + \beta$ -Mischphase befindet, ist anhand der Auswertung der Ramanspektren unwahrscheinlich. Zwar zeigt β -YH_{2,0} in der fcc-Struktur eine Ramanlinie bei 1142 cm^{-1} [119], diese sollte sich bei kleinerem *x* aber in erster Näherung bei höheren Wellenzahlen befinden: Die Wellenzahl ist mit der Bindungslänge verknüpft und dadurch besteht zwischen dem Volumen der Einheitszelle und der Wellenzahl eine umgekehrte Proportionalität [82]. Y zeigt beim Übergang zum YH₂ eine Volumenausdehnung von ca. 6% [37], d.h. vorhandene β -Kristallite in der Mischphase sollten Wellenzahlen $\geq 1142 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

Optische Leitfähigkeit von α^* -YH_x-Filmen

Wie bei den Y-Filmen, sind auch zur Bestimmung der dielektrischen Funktion der YH_x-Filme ($0 \leq x \leq 0,25$) Ellipsometrie- [104] und IR-Reflexionsmessungen durchgeführt worden. Abb. 4.12 zeigt die pseudo-dielektrische Funktion aus der Ellipsometrie für den 100 nm dicken YH_x-Film, der bei $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde sowie einen weiteren bei $p_H = 2,0 \times 10^{-6}$ mbar. Beide Funktionen sehen recht ähnlich aus und weisen auf den ersten Blick im Vergleich mit den Y-Filmen keine allzu deutlichen Unterschiede auf (vgl. mit Abb. 4.1 (oben)). Auffällig ist allerdings die unterschiedliche Ausprägung der Struktur um 5,5 eV im ϵ_2 -Spektrum. Diese ist bei dem Film, der mit $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde, deutlich schwächer und der Verlauf entspricht eher den Y-Volumendaten [108, 109]. Aus der Berechnung der Zustandsdichte von α^* -YH_x geht hervor, daß in diesem Spektralbereich H-induzierte Übergänge zu erwarten sind [32]. Gestützt wird diese Berechnung durch Beobachtungen aus der Photoemission [120]. Geht man davon aus, daß bei der Herstellung von Y-Filmen neben Oxidations- auch Hydratationseffekte auftreten, erklärt dies die Abweichungen zwischen dem Y-Film und den Volumendaten in Abb. 4.6.

Zur Fortsetzung der Ellipsometriemessungen in den IR-Bereich wurden die dielektrischen Konstanten aus der Ellipsometrie mit der Gleichung 2.49, sowie den Gleichungen 2.9 und 2.10 wie-

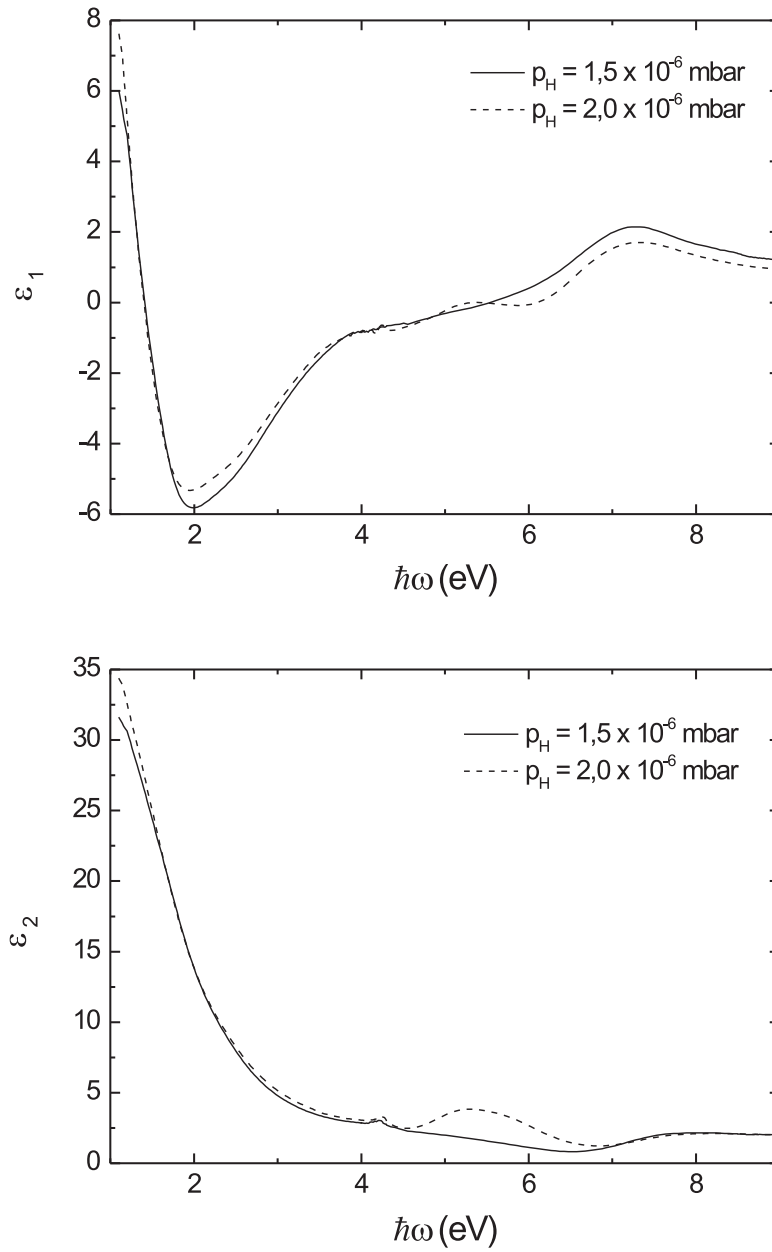


Abbildung 4.12: Pseudo-dielektrische Funktion zweier 100 nm dicker YH_x -Filme auf CaF_2 -Substrat, die mit unterschiedlichen p_H gewachsen wurden.

derum in Reflexionsspektren umgerechnet. Auch hier zeigt sich, daß der Einfluß des schrägen Lichteinfalls sowie mögliche Interferenzeffekte zu vernachlässigen sind (s. auch Kapitel 4.1.1). Die Reflexionsspektren zeigt Abb. 4.13.

Wie man in Abb. 4.13 (oben) sieht, tauchen bei den 100 nm dicken Filmen um 30 meV noch Anteile des CaF_2 -Substrats in den Spektren auf (vgl. Kapitel 4.1.2). Unterhalb 3 eV zeigen die

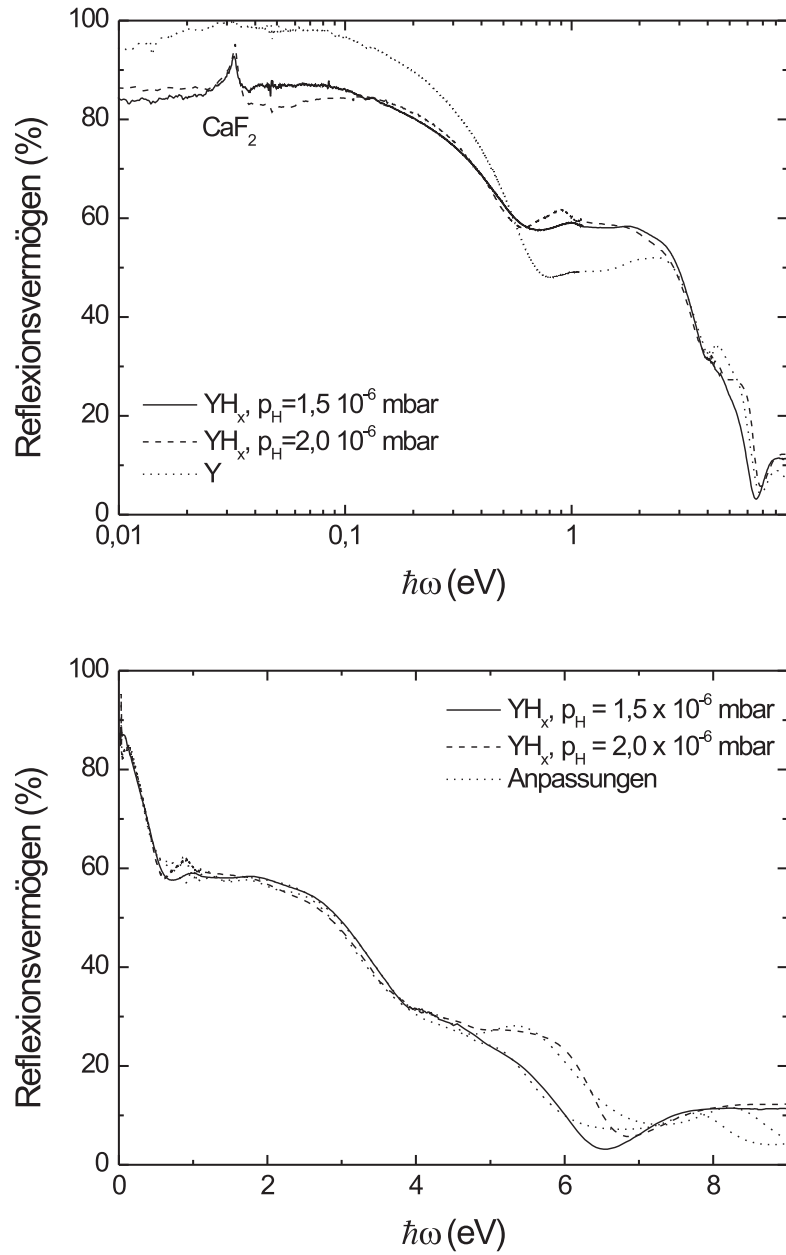


Abbildung 4.13: Reflexionsspektren von 100 nm dicken YH_x -Filmen, die bei unterschiedlichem p_H gewachsen wurden, im Vergleich mit dem 200 nm dicken Y-Film aus Abb. 4.2 (oben), sowie die Anpassung mit einem Drudeterm und mehreren Lorentzoszillatoren (unten). Der Bereich oberhalb 1,5 eV wurde aus den Ellipsometriedaten berechnet.

beiden YH_x -Filme deutliche Abweichungen vom Kurvenverlauf im Vergleich mit dem Y-Film. Beide Filme sind mit einem Drudeterm gemäß Gleichung 2.24 und mehreren Lorentzoszillatoren nach Gleichung 2.20 angepaßt worden (Abb. 4.13, unten). Die Anpaßparameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Anpaßparameter der dielektrischen Funktion können wiederum mit Gleichung

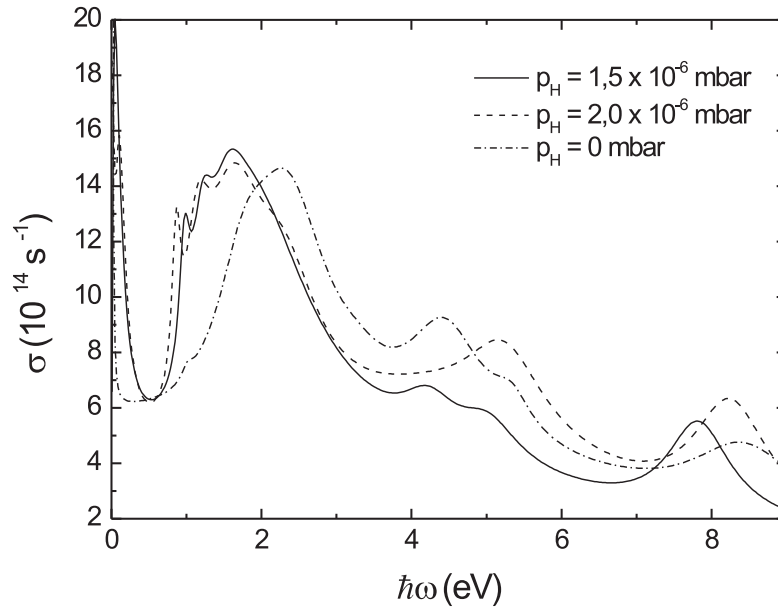


Abbildung 4.14: Aus den Anpaßparametern berechnete Spektren der optischen Leitfähigkeit der 100 nm dicken YH_x -Filme, die bei unterschiedlichem p_H gewachsen wurden, im Vergleich mit dem 200 nm dicken Y-Film aus Abb. 4.7. Die Werte folgen aus der Anpassung mit einem Drudeterm und mehreren Lorentz-Oszillatoren gemäß den Tabellen 4.1 und 4.2.

2.34 in die optischen Leitfähigkeiten umgerechnet werden. Diese sind im Vergleich mit dem 200 nm dicken Y-Film in Abb. 4.14 dargestellt.

Aus den optischen Anpassungen läßt sich anhand der Gleichstromleitfähigkeit mit $\rho = 1/\sigma_0$ der spezifische Widerstand ermitteln und mit den Widerstandsmessungen in Abb. 4.10 vergleichen. Bei Raumtemperatur beträgt das optisch ermittelte ρ für den Film mit $p_H = 1,5 \times 10^{-6}$ mbar $548 \mu\Omega\text{cm}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von $592 \mu\Omega\text{cm}$. Der Fehler

p_H	$\hbar\omega_1$	f_1	$\hbar\gamma_1$	$\hbar\omega_2$	f_2	$\hbar\gamma_2$	$\hbar\omega_3$	f_3	$\hbar\gamma_3$	$\hbar\omega_4$	f_4	$\hbar\gamma_4$
1,5	-	-	-	0,05	5,52	0,13	0,98	2,20	0,17	1,22	4,50	0,36
2,0	0,01	1,89	0,05	0,12	3,97	0,15	0,87	2,14	0,14	1,15	6,54	0,42
p_H	$\hbar\omega_5$	f_5	$\hbar\gamma_5$	$\hbar\omega_6$	f_6	$\hbar\gamma_6$	$\hbar\omega_7$	f_7	$\hbar\gamma_7$	$\hbar\omega_8$	f_8	$\hbar\gamma_8$
1,5	1,57	7,23	0,64	2,01	35,33	1,65	4,23	4,20	0,92	5,04	4,27	0,99
2,0	1,65	22,20	1,00	2,33	13,13	1,12	4,41	21,26	3,05	5,25	11,81	1,28
p_H	$\hbar\omega_9$	f_9	$\hbar\gamma_9$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\gamma_p$	ϵ_{opt}						
1,5	7,83	9,70	1,02	8,73	5,62	3,9						
2,0	8,25	13,46	1,21	8,50	5,62	3,7						

Tabelle 4.2: Die angepaßten Parameter der 100 nm dicken YH_x -Filme mit $p_H = 1,5$ und $2,0 \times 10^{-6}$ mbar. Alle $\hbar\omega$ und $\hbar\gamma$ sind in eV, alle f in eV^2 und alle p_H in 10^{-6} mbar angegeben.

in den absoluten, gemessenen Widerstandswerten beträgt ca. 20%. Durch die Ungenauigkeit in der Anpassung des Drudetrens ergibt sich eine zusätzliche Unsicherheit von $\pm 60 \mu\Omega\text{cm}$ im Absolutwert. Der Wert für den Film mit $p_H = 2,0 \times 10^{-6}$ mbar ist leicht erhöht mit $\rho = 577 \mu\Omega\text{cm}$. Ein Anstieg des spezifischen Widerstands in der α^* -Phase mit wachsendem x entspricht auch den Erwartungen, wobei hier im Rahmen des absoluten Fehlers eine eindeutige Aussage schwierig ist. Vergleicht man die Werte mit Widerstandsmessungen an elektrolytisch beladenen und mit Pd abgedeckten Filmen, so sind die Werte hier um den Faktor zwei größer als dort beobachtet wurde [21]. Dabei kann eine geringere Kristallinität der *in-situ* hergestellten Filme eine Rolle spielen.

Auffällig im Vergleich zu Y-Filmen ist die um ca. 1,5 eV gesunkene Plasmaenergie. Sie ist auch in erster Linie für den leicht unterschiedlichen Verlauf des σ zwischen Y und α^* -YH_x in Abb. 4.14 verantwortlich. Eine Veränderung der Plasmaenergie entspricht einer Abnahme der freien Ladungsträger bei wachsendem x . Durch den Einbau der H-Atome in das Y-Gitter reduziert sich die Zahl der Leitungselektronen, da sie zu den Y-H-Bindungen beitragen müssen. Solche Ladungstransfers sind auch schon in anderen Experimenten sowie theoretisch an Y und Sc bestätigt worden [121]. Die Dämpfung γ_p ändert sich hingegen nicht so deutlich. Dies bedeutet, die Ursache des Anstiegs im x -abhängigen Widerstandsverlauf beim α^* -YH_x durch eine Zunahme an Streuzentren der freien Ladungsträger ist nicht so entscheidend, wie bisher angenommen wurde [4].

Die Übergänge 2 bis 9 aus Tabelle 4.2 finden sich auch in der Anpassung des Y-Films wieder (vgl. Tabelle 4.1), zeigen aber z.T. deutliche Änderungen in der Oszillatorstärke mit wachsendem x . Dies ist für die Übergänge 2 - 8 konsistent mit Photoemissionsmessungen [120], wo Intensitätsänderungen in den Strukturen und somit Änderungen der Zustände unterhalb 5 eV festgestellt wurden. Die dicht unterhalb der Fermienergie liegenden *d*-Zustände hybridisieren mit den *s*-Zuständen des H. Dadurch entstehen relativ breite und strukturlose Valenzbänder. Y. WANG und M. Y. CHOU haben die Strukturrechnungen um die H-Ordnungsphänomene erweitert und finden ebenfalls über große Bereiche der Brillouinzone diese flachen und parallel laufenden Bänder [32]. Anhand dieses Bänderverlaufs ist in erster Näherung eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit der optischen Übergänge zu erwarten, was u.a. in einer Zunahme der Oszillatorstärke resultieren sollte. Der Einbau des H kann ebenso zum Auftreten neuer Bänder dicht unterhalb der Fermienergie führen [32]. Insofern scheint es sich bei Übergang 1 um den Übergang in ein solches Band zu handeln. Das Verhalten von Übergang 9 läßt sich nicht eindeutig erklären, da hier, wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, durchaus auch Oxidationseigenschaften eine Rolle spielen können.

Auffällig ist außerdem das Fehlen des Übergangs bei 3,3 eV des Y-Films in den Spektren der YH_x-Filme (vgl. Tabelle 4.2 mit Tabelle 4.1). Wie schon bei der Diskussion der Y-Filme erwähnt, wird dieser vorwiegend bei Volumenmaterial beobachtet [108, 109], wohingegen er bei Filmen nicht immer aufzutreten scheint [37].

4.2 Die β -YH_x-Phase

Das metallisches β -YH_x ($1,8 < x < 2,1$) zeigt oberhalb $x = 2,0$ ebenfalls H-Ordnungsphänomene. Anders als bei den kleinen Konzentrationen spielt jetzt allerdings die Besetzung der O-Plätze die entscheidende Rolle. Widerstandsmessungen zufolge soll es z.T. zu temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergängen kommen [54]. Wie auch bereits im vorigen Abschnitt, bieten optische und Ramanmessungen eine hervorragende Möglichkeit, diese Phänomene zu untersuchen, indem sie mit den Widerstandsmessungen verglichen werden. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um *in-situ*-YH_x-Filme, die mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar bzw. $4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurden (s. auch Abb. 3.7 a)). Wie sich im Folgenden zeigen wird, liegt bei diesem p_H x bereits oberhalb von 2,0 im Bereich $2,05 \leq x \leq 2,1$.

4.2.1 Röntgen-Beugung

Eine zunächst wichtige Aufgabe ist es, die Homogenität und Kristallinität der Filme zu prüfen. Ein geeignetes Instrument bietet dazu die Röntgenbeugung (*x-ray diffraction*, XRD).

Anhand der XRD-Spektren lassen sich aus der Position der Röntgenmaxima in den Spektren bei YH_x-Filmen H-Phase und Gitterkonstante bestimmen [106]. Dies ist wichtig, um auszuschließen, daß die β -YH_{2+ δ} -Filme ($0 \leq \delta \leq 0,1$) nicht schon Anteile der γ -Phase oder Verunreinigungen, wie z.B. Oxide beinhalten. Die Messung der Röntgenbeugung wurde von Heiko Bremers am Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik durchgeführt.

In Abbildung 4.15 ist das Spektrum der XRD der Probe dargestellt, die bei $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$

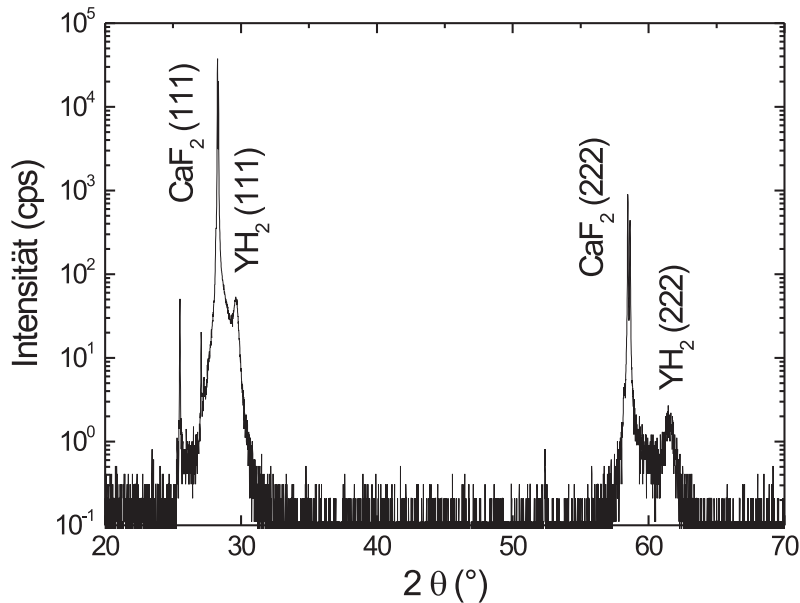


Abbildung 4.15: $\Theta - 2\Theta$ Spektrum der Probe mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar.

mbar gewachsen wurde. Die Messung erfolgte in $\Theta - 2\Theta$ -Geometrie mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0,1541$ nm) und einem Sekundär-Graphit-Monochromator. Die Position der Strukturen entspricht den (111)- und (222)-Reflexen des YH₂, sowie des CaF₂-Substrats [106]. Das Spektrum zeigt somit einen (111) orientierten YH₂-Film hoher Ordnung und keine kristallinen Verunreinigungen wie z.B. Oxide oder Hydroxide. Die scharfen Reflexe nahe der Substratstruktur stammen von Wolframverunreinigungen aus der Röntgenröhre. Aus den Winkelpositionen $2\Theta_{(111)} = 29,63^\circ$ und $2\Theta_{(222)} = 61,51^\circ$ des YH₂-Reflexes läßt sich, gemäß der kinematischen Theorie, mit $\lambda_{K\alpha} = 2d_{(hkl)}\sin\Theta$, die Gitterkonstante der (111)-Netzebene $d_{(111)} = 3,013$ Å ausrechnen. Für ein kubisches Kristallgitter in fcc-Struktur ergibt sich damit für die Gitterkonstante $a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times d_{(hkl)}$ ein Wert von $5,218 \pm 0,005$ Å, der im Vergleich zum Volumenwert $5,199 - 5,209$ Å [106, 122] leicht erhöht ist. Es ist bekannt, daß die Gitterkonstante eine leichte Abhängigkeit von der exakten H-Konzentration zeigt [122]. In YH_{2+ δ} -Volumenmaterial wurde allerdings für $0 < \delta \leq 0,10$ eine geringe Abnahme festgestellt [10, 54]. Bei dünnen Filmen scheint dieser Effekt jedoch nicht aufzutreten [123], ihr Wert verändert sich nicht. Hier spielt möglicherweise die Haftung des Films auf dem Substrat eine entscheidende Rolle, die die Abnahme unterdrückt [123]. Die Untersuchungen an dünnen Filmen beziehen sich dabei immer auf *ex-situ*-hydrierte Proben (s. Abb. 3.7 b)). Inwiefern die Wachstumsmethode zur Vergrößerung der Gitterkonstanten beiträgt, kann anhand dieser Messungen nicht geklärt werden und sollte daher Ziel weiterer Arbeiten sein. Die Halbwertsbreite des YH₂-(111)-Reflexes beträgt $0,4^\circ$, wobei das Dublett der Cu-K α -Linie sich nicht auflösen läßt. Dies kann z.B. auf Gitterstörungen zurückgeführt werden.

4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit

Abb. 4.16 zeigt die pseudo-dielektrischen Funktionen zweier 100 nm dicker YH_x-Filme auf CaF₂, die bei $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar bzw. $4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurden. Die Messung erfolgte wiederum zunächst mit Hilfe der Ellipsometrie [104]. Der Verlauf beider Funktionen unterscheidet sich deutlich von dem der Proben mit kleinerem p_H (vgl. Abb. 4.12) und entspricht im wesentlichen den optischen Messungen an YH_{1,96}-Einkristallen [122] bzw. der mit Pd abgedeckten Filme [37]. Vergleicht man beide Spektren untereinander, so sind allerdings kleine Abweichungen speziell in ϵ_2 im Bereich zwischen 2 und 3 eV sowie eine zusätzliche Schulter leicht oberhalb von 4 eV für die Probe mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar erkennbar.

Zur weiteren Analyse sind auch hier die Spektren mit Hilfe der IR-Reflexionsspektren erweitert worden. Die Ellipsometrie-Daten wurden dazu wieder mit Hilfe der Gleichung 2.49 sowie den Gleichungen 2.9 und 2.10 in Reflexionsspektren umgerechnet. Es wurde ebenfalls vorher abgeschätzt, ob die Ellipsometrie-Daten als Volumenwerte betrachtet werden können und ob die Verwendung von Gleichung 2.49 gültig ist (s. auch Kapitel 4.1.1). Oberhalb 2 eV können die Ellipsometrie-Daten als Volumenwerte behandelt werden. Bei einer Schichtdicke von 100 nm ist die Transmission zu gering, als daß Anteile des Substrats eine Rolle spielen oder der schräge Einfall des Lichts bei der Ellipsometrie zu berücksichtigen wäre. Zwischen 1,5 und 2 eV, also im Bereich des so genannten Transmissionsfensters des YH₂ [37], ist diese Annahme streng genommen allerdings nicht mehr gültig. Die Transmission beträgt in diesem Spektralbereich 25%, so daß man nur in erster Näherung von Volumenmaterial ausgehen kann. Insofern ist dieser Bereich bei den folgenden Betrachtungen bzgl. der Angabe von Absolutwerten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die vollständigen Reflexionsspektren sind in Abb. 4.17 dargestellt.

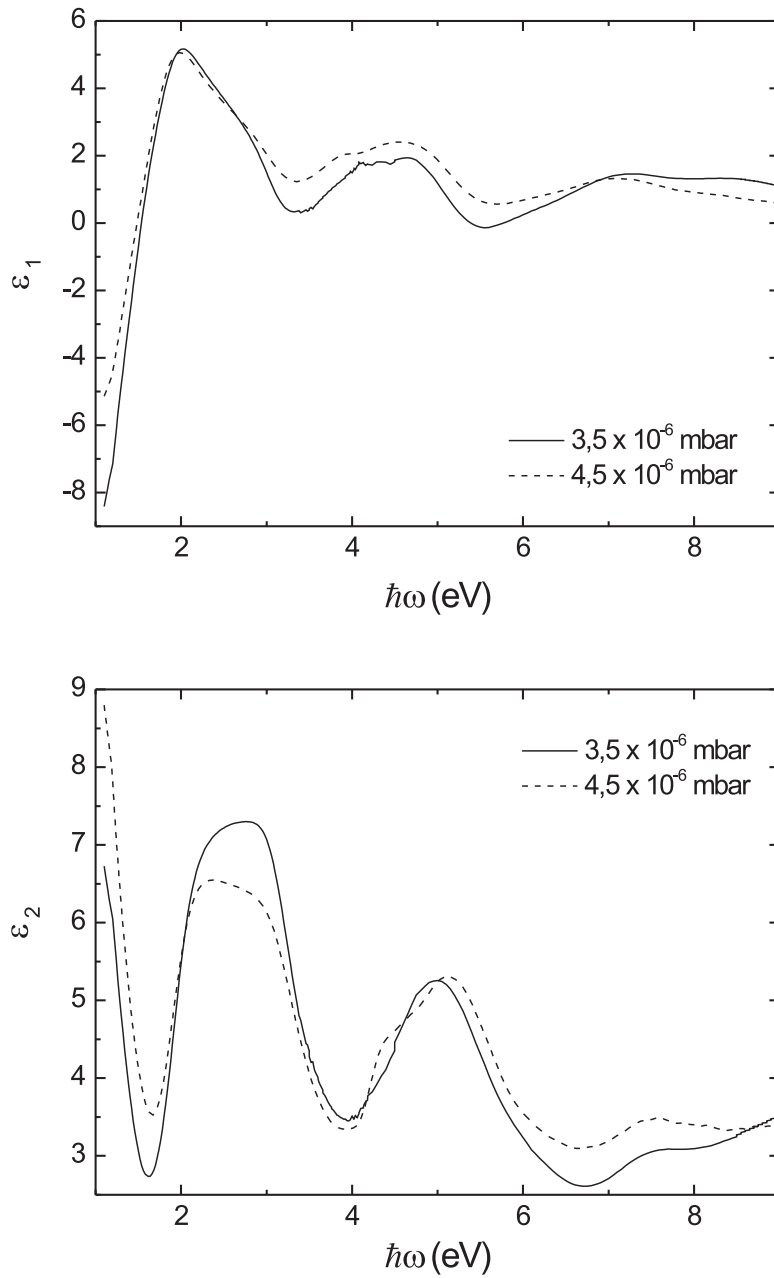


Abbildung 4.16: Pseudo-dielektrische Funktion aus ellipsometrischen Messungen an verschiedenen *in-situ*-hydrierten YH_x -Filmen auf CaF_2 .

Das Auftreten der Struktur bei 30 meV ist auf die Reststrahlenbande des CaF_2 -Substrats zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.1.2). Auffällig ist das bei beiden Proben, für ein Metall untypische, sinkende Reflexionsvermögen zu kleineren Energien unterhalb 0,1 eV. Eine Umrechnung der Reflexionsspektren mit Hilfe der KKT liefert die pseudo-optische Leitfähigkeit (s. Abb. 4.18), die

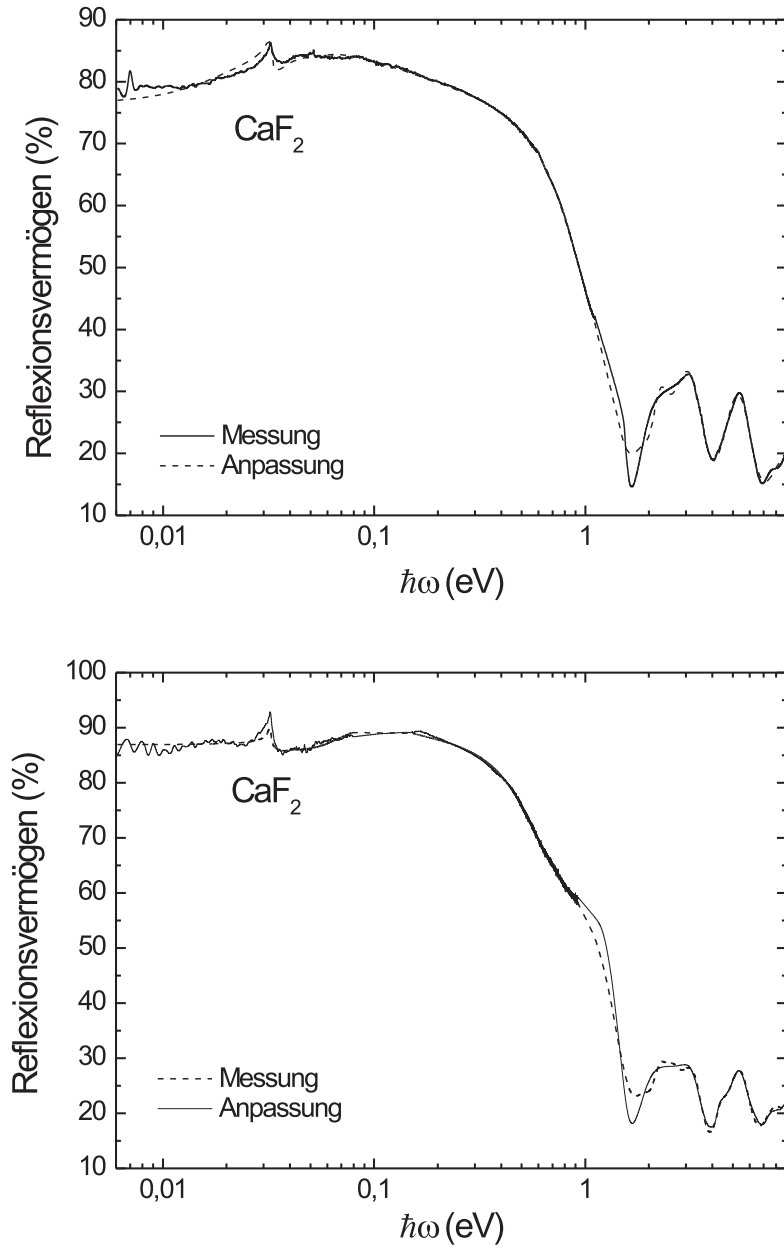


Abbildung 4.17: Reflexionsspektren verschiedener *in-situ*-hydrierter YH_x-Filme auf CaF₂ und deren Anpassungen mit dem Drude-Lorentz-Modell. Im oberen Bild wurde der Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar, im unteren Bild mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen. Der Spektralbereich oberhalb 1,1 eV wurde aus den Ellipsometriedaten umgerechnet.

stark ausgeprägte Strukturen unterhalb 1 eV erkennen läßt. Im Bereich um 30 meV werden die Leitfähigkeitsspektren allerdings von Substratanteilen überlagert, so daß es z.T. zu negativen Leitfähigkeitswerten kommt. Eine exaktere Analyse ist daher wiederum nur durch eine Anpas-

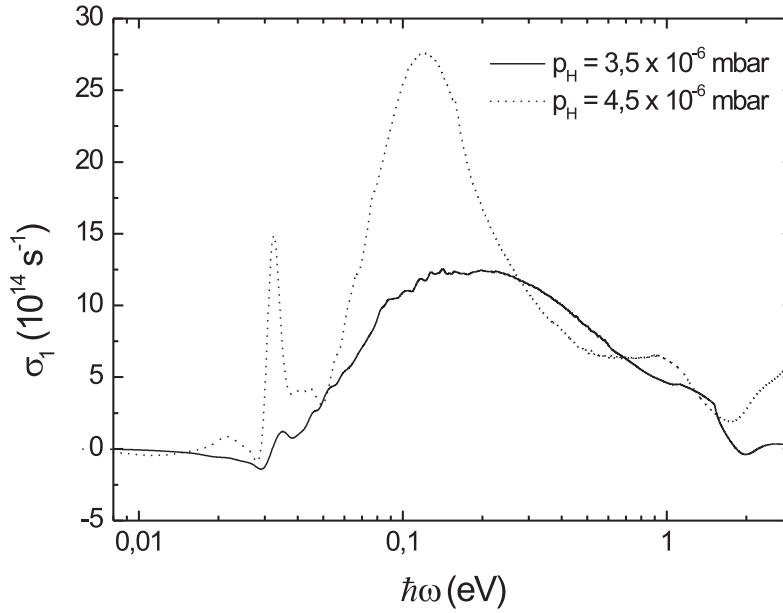


Abbildung 4.18: Pseudo-optische Leitfähigkeit bis 3 eV, berechnet mit Hilfe der KKT aus den Reflexionsdaten an verschiedenen *in-situ*-hydrierten YH_x -Filmen auf CaF_2 .

sung im Rahmen des Vielschichtmodells möglich. Dazu wurde wieder eine Addition aus einem Drudeterm gemäß Gleichung 2.24 und mehreren Lorentzoszillatoren gemäß Gleichung 2.20 verwendet (s. auch Abb. 4.17). Abb. 4.19 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des interessierenden Bereichs und Tabelle 4.3 gibt die ermittelten Anpaßparameter beider Filme wieder. Die aus der dielektrischen Funktion bestimmte frequenzabhängige Leitfähigkeit gemäß Gleichung 2.34 ist in Abb. 4.20 dargestellt.

p_H	$\hbar\omega_1$	f_1	$\hbar\gamma_1$	$\hbar\omega_2$	f_2	$\hbar\gamma_2$	$\hbar\omega_3$	f_3	$\hbar\gamma_3$	$\hbar\omega_4$	f_4	$\hbar\gamma_4$
3,5	0,05	1,55	0,08	1,16	1,98	1,05	2,21	4,05	0,50	-	-	-
4,5	0,09	1,65	0,06	0,87	6,92	1,03	2,24	4,27	0,51	2,58	2,87	0,59
p_H	$\hbar\omega_5$	f_5	$\hbar\gamma_5$	$\hbar\omega_6$	f_6	$\hbar\gamma_6$	$\hbar\omega_7$	f_7	$\hbar\gamma_7$	$\hbar\omega_8$	f_8	$\hbar\gamma_8$
3,5	2,821	12,40	1,15	4,30	2,60	1,81	4,79	17,00	1,68	8,12	35,36	3,85
4,5	3,10	12,17	1,08	4,39	2,71	0,59	5,16	32,12	1,63	7,82	60,65	3,05
						p_H	$\hbar\omega_p$	$\hbar\gamma_p$	ϵ_{opt}			
						3,5	2,84	0,37	0,55			
						4,5	3,08	0,19	1,26			

Tabelle 4.3: Die angepaßten Parameter der YH_x -Filme mit $p_H = 3,5$ und $4,5 \times 10^{-6}$ mbar. Alle $\hbar\omega$ und $\hbar\gamma$ sind in eV, alle f in eV^2 und alle p_H in 10^{-6} mbar angegeben.

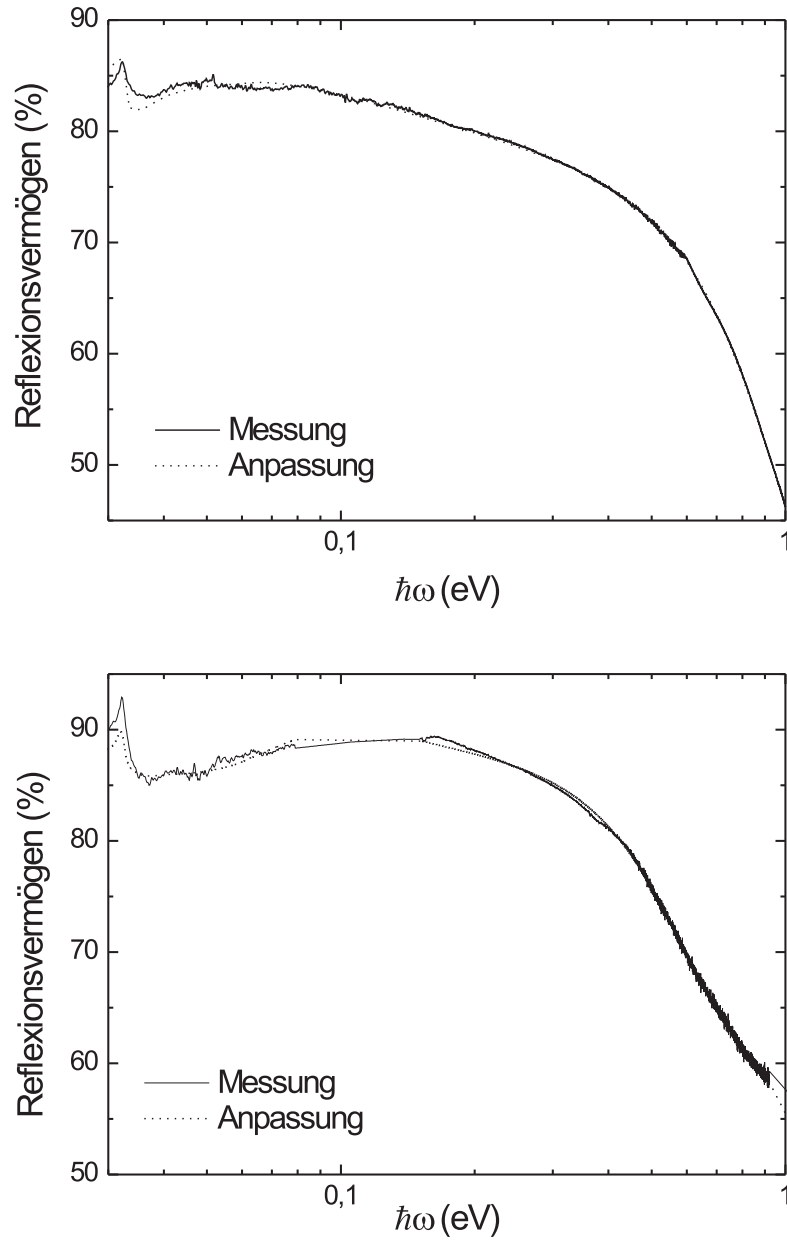


Abbildung 4.19: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 4.17 im IR-Bereich. Im oberen Bild wurde der Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar, im unteren Bild mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen.

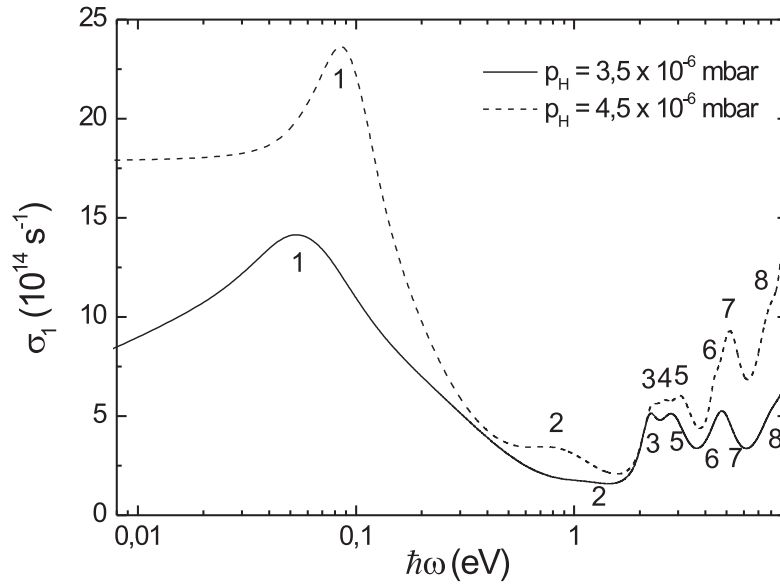


Abbildung 4.20: Vergleich der Leitfähigkeit der *in-situ*-hydrierten YH_x -Filme auf CaF_2 mit $p_H = 3,5$ und $4,5 \times 10^{-6}$ mbar. Die Zahlen geben die aus der Anpassung ermittelten Lorentzoszillatoren an (vgl. Tabelle 4.3).

Die spektralen Verläufe der optischen Leitfähigkeit beider Filme zeigen untereinander durchaus Unterschiede. Sie lassen sich ebenfalls mit den Literaturdaten an YH_2 -Volumenmaterial [122] und mit Pd abgedeckten Filmen [37] vergleichen. Übergang 1 verschiebt sich mit größerem p_H zu höheren Energien und wird dabei in seiner Struktur etwas schmaler. In den Literaturdaten liegt er außerhalb des Meßbereichs. Übergang 2 verschiebt sich hingegen bei höherem p_H zu kleineren Energien und nimmt an Oszillatorstärke deutlich zu. Für Volumenmaterial mit $x = 1,96$ wird er bei 1,25 eV beobachtet. Somit unterstützt dies die Annahme einer Verschiebung zu kleineren Energien für $x > 2$. Bei Volumenmaterial mit $x = 1,77$ ist er nicht zu erkennen. Erst für $x = 1,88$ taucht eine Struktur bei 0,4 eV auf, die diesem Übergang zugeordnet wird. Beide Übergänge lassen sich H-bestimmten s -Zuständen zuordnen, da die d -bestimmten Zustände stärker lokalisiert sind und weniger empfindlich auf Veränderungen von x reagieren sollten [122]. Die Annahme einer Phononenanregung erscheint unwahrscheinlich, da diese durch die freien Ladungsträger abgeschirmt werden sollte. In Bandstrukturechnungen [36] wird davon ausgegangen, daß diese dicht an der Fermikante liegenden Bänder durch die Besetzung der O-Plätze entstehen [122]. In diesem Fall könnte die Verschiebung der Bänder durch die Volumenveränderung der YH_x -Einheitszelle zu erklären sein, wie sie in der Theorie von D. J. PETERMAN *et al.* prognostiziert wird [36]. Andererseits könnte man $\text{YH}_{2+\delta}$ auch als Vorstufe des Metall-Isolator-Übergangs des YH_3 betrachten. Eine Verschiebung der Bänder als Ursache für den Übergang werden in erster Linie in dem korrelierten Elektronenmodell von R. EDER *et al.* [63] und in dem Vielteilchenmodell von T. MIYAKE *et al.* [64] erwartet. Eindeutige Aussagen sind aber erst zu treffen, wenn es gelingt, *in-situ*- YH_x -Filme mit wesentlich höherem x herzustellen. Die Übergänge 3, 5 und 6 zeigen hingegen relativ wenig Veränderung bzgl. p_H . Übergang 5 verschiebt sich leicht zu höheren Energien und Übergang 6 besitzt eine kleinere Dämpfung bei höherem p_H . Allen drei Übergängen

werden Übergänge unter Beteiligung der d -Bänder des Y zugeordnet. J. H. WEAVER *et al.* gehen von einer Verbreiterung der d -Bänder mit wachsendem x durch zunehmende Gitterunordnung beim Besetzen der O-Plätze aus [122]. Dies sollte sich in deutlichen Änderungen der Dämpfung bemerkbar machen, was aber bei den hier gemessenen Filmen nicht zu erkennen ist. Übergang 4 tritt auch im Spektrum des Volumenmaterials bei 2,55 eV auf. Auffällig ist, daß er bei dem mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsenen Film nicht vorhanden ist. Vergleicht man die Übergänge 3,4,5 und 6 mit denen von Pd abgedeckten YH₂-Filmen [37], so fehlt auch bei diesen Übergang 4. Insofern scheint dieser Übergang stark von x abhängig zu sein. Dies spricht somit eher für einen Übergang in einen s -Zustand des H als einen d -Zustand des Y. Übergang 7 verschiebt sich bei wachsendem x zu höheren, Übergang 8 zu kleineren Energien. Beide nehmen an Oszillatorstärke zu. Sie liegen beide außerhalb der Meßbereiche der Literaturdaten. Diese Bänder scheinen in erster Linie durch das Y bestimmt zu werden. Man findet sie auch in den Spektren für Y ohne bzw. mit nur wenig H bei diesen Energien.

Die abgeschirmte Plasmaenergie beträgt für den Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar 1,68 eV und für den mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar 1,67 eV. Für Volumendaten ist sie bei 1,64 eV beobachtet worden [122]. Größere Unterschiede treten für die nichtabgeschirmte Plasmaenergie und die Volumendaten auf. Sie beträgt bei beiden Filmen ca. 3 eV, berücksichtigt man, daß sich aus der Ungenauigkeit der Anpassung eine Abweichung von $\pm 0,2$ eV ergibt. Für die Volumendaten ist ein Wert von 4,09 eV [122] ermittelt worden, für Pd abgedeckte Filme ein Wert von 4,5 eV [37]. Prinzipiell könnte man davon ausgehen, daß die beiden hier gemessenen Filme aufgrund ihrer H-Konzentration von $x > 2$ eine kleinere Anzahl an freien Ladungsträgern besitzen als die in der Literatur mit $x \leq 2$. Vergleicht man die Werte der beiden hier gemessenen Filme untereinander und geht davon aus, daß der Film mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar mehr H aufgenommen hat als der mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar, so läßt sich dieser Schluß im Rahmen der Ungenauigkeit der Anpassung nicht bestätigen. Man würde für den Film mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar eher eine kleinere Plasmaenergie erwarten als bei dem mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar, unter der Annahme, daß die effektive Masse der Ladungsträger sich nicht ändert. Andererseits gibt es auch manche Metall-Isolatorübergänge, bei denen die optische Leitfähigkeit konstant bleibt, da die Verschiebung der Plasmaenergie gerade durch eine Veränderung der Dämpfung kompensiert wird. Dies ist z.B. beim BaPb_{1-x}Bi_xO der Fall [124]. Eine Veränderung der Dämpfung ist bei den hier gemessenen Filmen aber ebenfalls nicht zu erkennen. Insofern scheint das Einsetzen des Metall-Isolator-Übergangs nicht die alleinige Ursache für die Verschiebung der Plasmaenergie um ca. 1 eV zwischen Literatur und den Messungen hier zu sein. Dabei ist ebenfalls zu beachten, daß die Plasmaenergie bei den Literaturdaten an der Grenze der dortigen Meßbereiche liegt. Wie man an den Spektren in den Abb. 4.16 und 4.20 deutlich erkennen kann, überlagern noch mehrere höherliegende Übergänge (5 - 9) die Lage der Plasmaenergie. Leichte Änderungen dieser höherliegenden Übergänge können die Position der abgeschirmten Plasmaenergie durchaus verschieben, was die Bestimmung der nichtabgeschirmten Plasmaenergie deutlich erschwert. Der Wert für γ_p stimmt hingegen relativ gut mit der Literatur überein [37, 122]. Die Schwierigkeit der Anpassung findet sich auch für ϵ_{opt} wieder. Beide Filme zeigen recht unterschiedliche Werte, wobei aus der Anpassung selber eine Ungenauigkeit von ± 1 folgt. Möglicherweise spielen hier auch Oxidationseffekte eine Rolle, wie sie im Kapitel über Y bereits diskutiert wurden.

Im Vergleich zu den Y-Filmen hat die Plasmaenergie dagegen deutlich abgenommen, was nicht ungewöhnlich für Metall-Hydridsysteme ist [1]. Für $x < 1$ kommt es zur Ausbildung von Y-H-Bändern, für $x > 2$ noch zu zusätzlichen H-H-Bändern, die z.T. unterhalb der d -Bänder des Wirtsmetalls plziert sind. Dies ist auch aus den optischen Messungen in dem vorhergehenden Abschnitt über YH_x-Filme mit kleinem x deutlich geworden. Durch die Bildung des Dihydrids kommt es zu einer Verschiebung der Fermienergie zu kleineren Energien innerhalb der d -Bänder,

da die Elektronen, die zu diesen Y-H- oder H-H-Bändern gezogen werden, für den Elektronen-transport verloren sind.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Von dem $\text{YH}_{2+\delta}$ -Film, der bei $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde, sind im IR auch temperaturlaufgelöste Reflexionsspektren aufgenommen worden. Abb. 4.21 zeigt eine Auswahl dieser Spektren und Abb. 4.22 die zugehörigen Anpassungen. Die Anpassung der Spektren erfolgte im Rahmen des Vielschichtmodells mit einem Drudeterm und zwei Lorentzoszillatoren. Zur Berücksichtigung der Übergänge bei Energien oberhalb 1,1 eV wurden die im vorherigen Abschnitt ermittelten Raumtemperaturdaten verwendet. Tabelle 4.4 gibt die angepaßten Parameter an.

Aus den Anpassparametern ist mit Gleichung 2.34 die optische Leitfähigkeit ermittelt worden. Diese ist in Abb. 4.23 (oben) für einige Spektren dargestellt. Am auffälligsten ist in den Daten das Auftauchen des Übergangs 1 bei Temperaturen oberhalb von 160 K (s. Abb. 4.23, unten). Dieser Übergang zeigt zwischen 230 K und Raumtemperatur eine deutliche Verschiebung zu höheren Energien. Im Spektrum von $T = 160$ K ist er nicht mehr vorhanden. Anhand von Tabelle 4.4 sieht man, daß Übergang 2 ebenfalls einige Verschiebungen abhängig von der Temperatur zeigt. Zwischen 4 und 60 K findet zunächst eine Abnahme der Übergangsenergie mit steigender Temperatur statt. Oberhalb 60 K verschiebt sich die Übergangsenergie zu höheren Werten. Widerstandsmessungen an Volumenmaterial zeigen im Widerstandsverlauf zwischen 10 und 80 K ein Minimum [54].

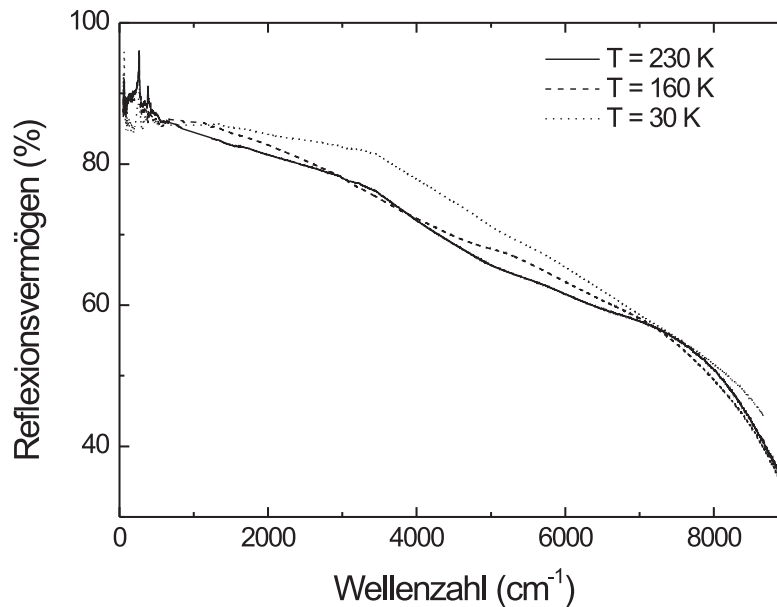


Abbildung 4.21: Einige Reflexionsspektren des YH_x -Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar bei unterschiedlichen Temperaturen.

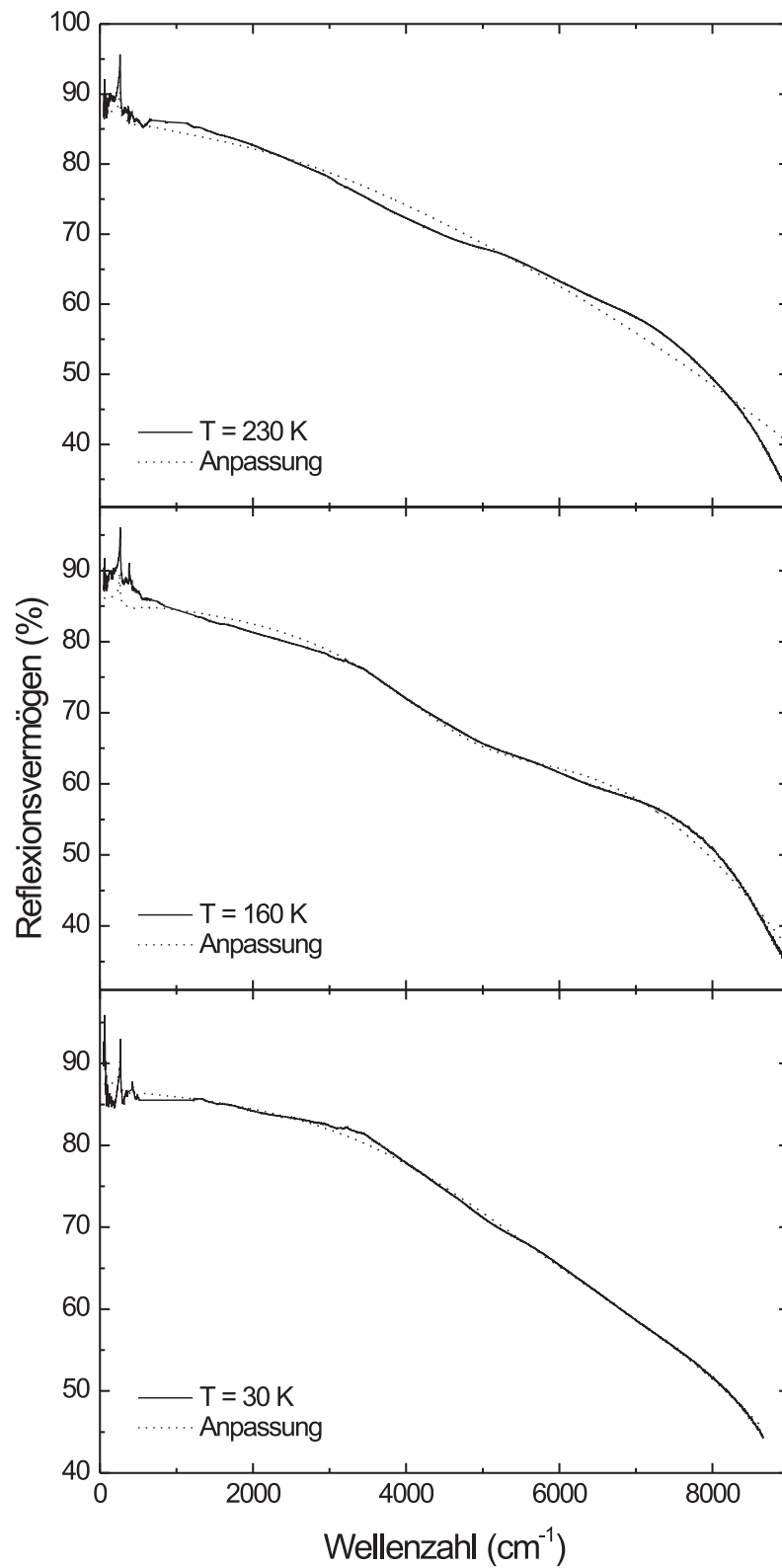


Abbildung 4.22: Die zugehörigen Anpassungen an die Reflexionsspektren des YH_x-Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar bei unterschiedlichen Temperaturen aus Abb. 4.21. Die Anpassung erfolgte mit Drude-Lorentz-Oszillatoren.

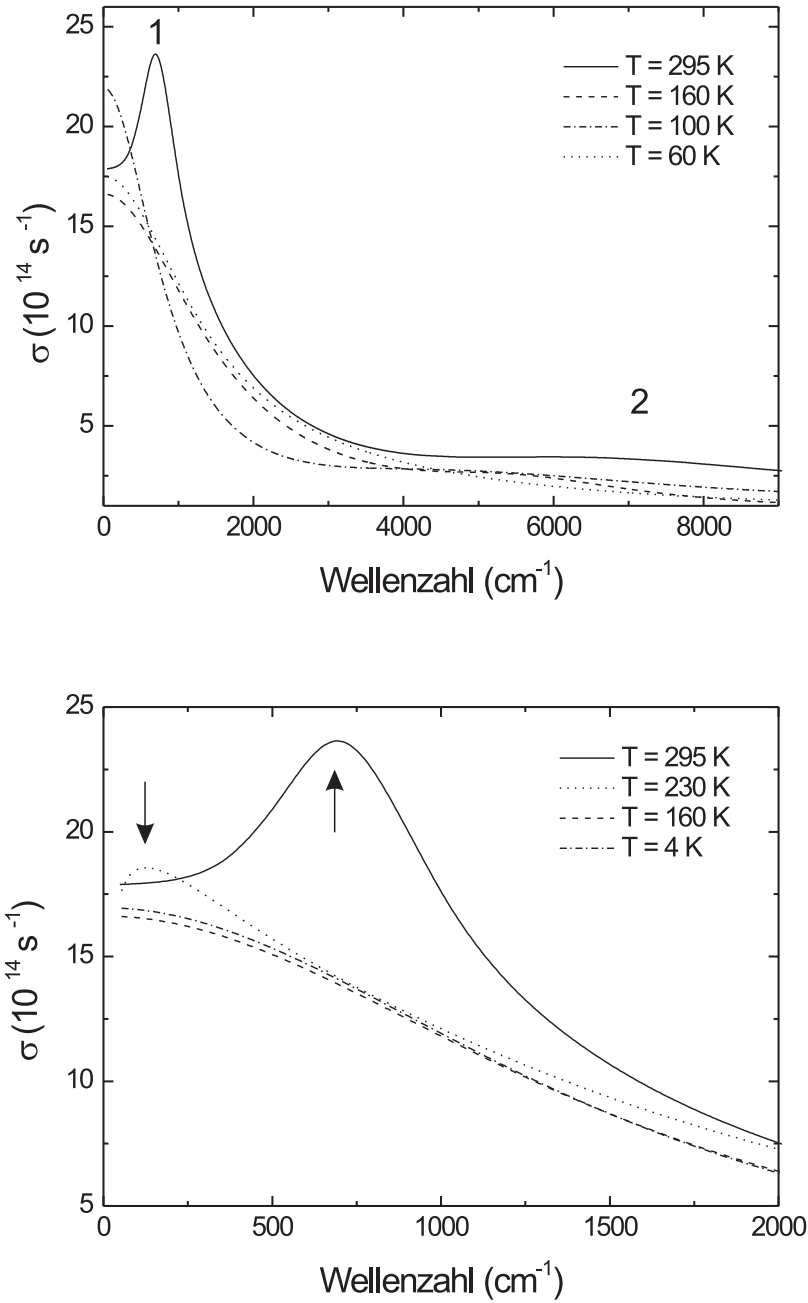


Abbildung 4.23: Vergleich der Leitfähigkeit des YH_x -Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Zahlen in der oberen Grafik geben die Lage der beiden Übergänge an. Die untere Grafik zeigt deutlich das Entstehen des Übergangs 1 zwischen 160 und 230 K. Die Pfeile kennzeichnen die Position bei 230 K und 295 K. Die Kurven wurden aus den Parametern in Tabelle 4.4 berechnet.

T (K)	$\hbar\omega_p$	$\hbar\gamma_p$	$\hbar\omega_1$	f_1	$\hbar\gamma_1$	$\hbar\omega_2$	f_2	$\hbar\gamma_2$
4	3,01	0,19	-	-	-	1,05	1,11	0,99
30	3,27	0,20	-	-	-	0,84	2,10	0,85
60	2,92	0,17	-	-	-	0,38	3,61	0,98
100	2,59	0,11	-	-	-	0,64	5,56	0,96
160	3,01	0,19	-	-	-	0,70	1,77	0,49
230	3,06	0,24	0,02	0,81	0,06	0,81	4,78	1,47
295	3,10	0,19	0,09	1,65	0,06	0,87	6,92	1,03

Tabelle 4.4: Die angepaßten Werte für die Temperaturabhängigkeit des YH_x-Films mit dem H₂-Partialdruck $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar. Alle $\hbar\omega$ und $\hbar\gamma$ sind in eV, alle f in eV² angegeben.

Als Ursache werden bisher noch nicht verstandene Ordnungsprozesse vermutet. Da in den weiter unten noch zu diskutierenden Widerstandsmessungen an den Filmen dieses Minimum ansatzweise ebenfalls auftritt und der Wechsel im gleichen Temperaturbereich stattfindet, könnte ein Zusammenhang zwischen Minimum und Änderung der Übergangsenergie bestehen. Hier fehlen aber noch weitere experimentelle Daten, so daß diese Überlegungen zunächst eher spekulativer Natur sind. In Tabelle 4.4 sieht man außerdem, daß bis 100 K die Oszillatorstärke zunimmt, die Dämpfung hingegen konstant bleibt. Bei 160 K werden Oszillatorstärke und Dämpfung zunächst deutlich kleiner, nehmen dann aber bei höheren Temperaturen zu. Die Werte für die Plasmaenergie zeigen im Rahmen des Meßfehlers keine Veränderung. Die Bestimmung der Parameter für die freien Ladungsträger ist dabei etwas schwierig: Zum einen kann das Reflexionsminimum bei den temperatúraufgelösten Messungen nicht bestimmt werden, zum anderen ist der Fehler in den Absolutwerten der Reflexion von ca. 5% zu berücksichtigen. Ein Vergleich mit Ellipsometriedaten ist bei tiefen Temperaturen nicht möglich. Das optische Verhalten läßt sich mit den Widerstandsmessungen vergleichen. Diese sind wiederum mit dem 4-Punkt-Meßverfahren durchgeführt worden. Die Meßdaten sind während des Aufwärmvorgangs aufgenommen worden. Abb. 4.24 zeigt die gemessene spezifische Widerstandskurve des YH_x-Films, der mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar gewachsen wurde. Ebenfalls eingezeichnet sind die spezifischen Widerstände, die sich mit $\rho = 1/\sigma_0$ aus den optischen Anpassungen ermitteln lassen. Letztere Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Wie schon bei den YH_x-Filmen mit kleinem x beträgt auch hier der Fehler in den absoluten, gemessenen Widerstandswerten ca. 20%. Die Ungenauigkeit in der Anpassung des Drudeterms in den optischen Spektren liegt bei ca. $\pm 60 \mu\Omega\text{cm}$. Insofern stimmen die Werte recht gut über-

T (K)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)
4	156
30	141
60	151
100	120
160	159
230	187
295	148

Tabelle 4.5: Die berechneten Widerstandswerte für die Temperaturabhängigkeit des YH_x-Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar aus der Anpassung an die optischen Spektren.

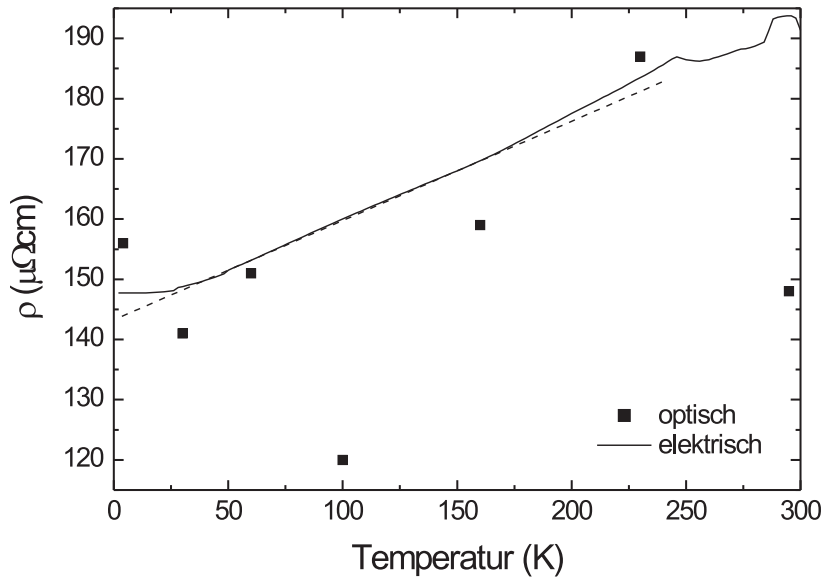


Abbildung 4.24: Vergleich des spezifischen Widerstands aus optischer und elektrischer Messung des YH_x -Films, der mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar hergestellt wurde. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung der Abweichung vom linearen Verhalten oberhalb $T = 170$ K.

ein. Kleine Abweichungen sind nur bei den Werten von $T = 100$ K und bei Raumtemperatur zu erkennen. Im wesentlichen unterstützen die Widerstandsmessungen die richtige Anpassung des Drudeterms in den optischen Spektren. Beim Vergleich mit den Filmen mit kleinem x (s. Abb. 4.10, oben) ist der Widerstandswert ca. um den Faktor drei reduziert. Für $\text{YH}_{2,0}$ wird ein Faktor fünf zum Y angegeben [24]. Dieser Wert bezieht sich auf ein Widerstandsminimum des YH_x . Oberhalb von $x = 2$ steigt der absolute Widerstandswert wieder an (s. auch Abschnitt 4.3.1), bis letztendlich der Metall-Isolator-Übergang zum Trihydrid vollzogen ist. Da bei den hier gemessenen Filmen x leicht oberhalb von zwei liegt, entspricht ein Faktor kleiner fünf somit den Erwartungen. Für Volumenmaterial geben J. N. DAOU *et al.* bei $x = 2,0$ einen Wert für ρ von $0,38 \mu\Omega\text{cm}$ an, der bei $x = 2,1$ auf $143 \mu\Omega\text{cm}$ steigt [54]. Betrachtet man den gemessenen Widerstandsverlauf, so treten, wie auch schon bei den Filmen mit kleinem x , Abweichungen vom normalen metallischen Verhalten auf. Der lineare Verlauf der Kurve setzt auch hier deutlich unterhalb von Θ_D ein. Diese ist für $\text{YH}_{1,93}$ -Volumenmaterial mit 384 K [1] und für YH_2 -Filme mit 372 K [34] angegeben. Auch hier scheint wiederum anisotrope Streuung an den Phononen eine Rolle zu spielen [24, 116], da das Einsetzen des linearen Widerstandsverlaufs in dem Bereich um $\Theta_D/4$ liegt. Oberhalb von $T = 170$ K ist das Widerstandsverhalten nicht mehr linear zur Temperatur. Ist dies in dem spezifischen Widerstandsverlauf nur schwer zu erkennen, so wird dies aber besonders in dessen Ableitung deutlich. Sowohl für den Film mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar als auch $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar sind die Ableitungen in Abb. 4.25 dargestellt.

Der Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar zeigt um $T = 160$ K ein Maximum in der Ableitung. Danach wird der Kurvenverlauf wieder nahezu linear. Dieses Maximum ist auch im Volumenmaterial beobachtet worden [54]. Es wird der kurzreichweitigen Ordnung des H-Untergitters als Folge

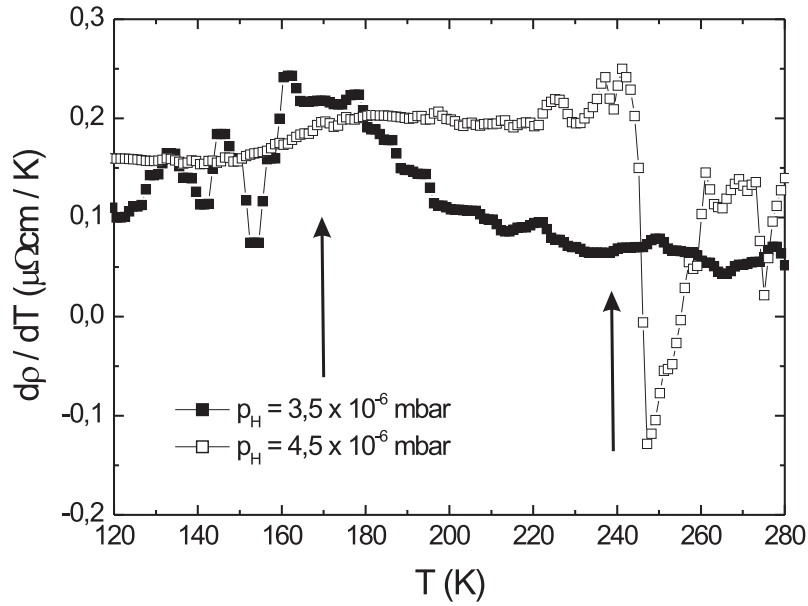


Abbildung 4.25: Vergleich der Ableitung des spezifischen Widerstands für die beiden YH_{2+δ}-Filme. Die Pfeile kennzeichnen die Temperaturen in deren Umgebung Anomalien im Kurvenverlauf auftreten.

der zusätzlichen O-Platzbesetzung zugeordnet. Da bei höheren Temperaturen keine weiteren Anomalien auftreten, wird durch Vergleich mit den Literaturdaten beim YH_{2+δ}-Film ein δ in der Größenordnung von 0,05 angenommen. Anders sieht es beim Film mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar aus. Neben einem Anstieg im Verlauf der Ableitung bei $T = 160$ K treten auch oberhalb von $T = 220$ K deutliche Strukturen auf. Diese Strukturen werden der langreichweitigen Ordnung des H-Untergitters zugeordnet [54]. Sie tauchen beim Volumenmaterial erst für $0,085 \leq \delta \leq 0,1$ auf.

Auffällig ist die Übereinstimmung des Auftretens von Übergang 1 mit den Anomalien im Widerstandsverlauf. Aus den Widerstandsmessungen am Volumenmaterial wurde gefolgert, daß es im Temperaturbereich zwischen 200 - 250 K zu Umordnungsprozessen des H-Untergitters der O-Plätze kommt [54]. Diese Umordnungsprozesse sollen, verknüpft mit einem Abfall der Ladungsträgerkonzentration, Metall-Halbleiter-Übergänge im Bereich zwischen 230 - 280 K erzeugen. Genauer wird das Aufbrechen eines delokalisierten Bandes nahe der Fermienergie im metallischen Zustand zu lokalisierten Defektzuständen als Wirkung auf den Kollaps des H-Untergitters der O-Plätze verstanden. Diese lokalisierten Defektzustände sollen dann zum halbleitenden Zustand führen. Gegen das Vorhandensein eines Metall-Halbleiter-Übergangs spricht allerdings, neben den Absolutwerten des Widerstands, die im Rahmen des Fehlers nicht festzustellende Veränderung der Plasmaenergie. Bei einem solchen Übergang sollte sie sich zu kleineren Energien verschieben. Ein solches Verhalten wird allerdings selbst bei Raumtemperatur nicht beobachtet (s. Tabelle 4.4), obwohl der Übergang zwischen 230 und 280 K stattfinden sollte [54]. Lediglich bei $T = 100$ K ergibt die Anpassung eine deutlich kleinere Plasmaenergie als bei den übrigen Temperaturen. Diese läßt sich aber nicht anhand des eben diskutierten Modells erklären. Somit

wären die Filme bei $p_H = 3,5$ und $4,5 \times 10^{-6}$ mbar eher als eine Art Vorstufe des erwarteten Übergangs zu verstehen.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit von Übergang 1 können zwei unterschiedliche Modelle verwendet werden. Diese sind in einfachen schematischen Darstellungen in Abb. 4.26 skizziert. Beide Modelle gehen von Korrelationseffekten aus, die sich aber in verschiedenen Effekten äußern. Unabhängig davon unterstützen sie die Theorien der stark korrelierten Modelle von K. K. NG *et al.* [61, 62] und R. EDER *et al.* [63].

Das erste Modell (s. Abb. 4.26 c)) stellt eine Abwandlung der Vorstellung von J. N. DAOU *et al.* dar. Beim Übergang vom Y zum YH_2 , d.h. der Besetzung der T-Plätze mit H-Atomen, gibt das Leitungsband zwei seiner drei Leitungselektronen an entstehende Y-H- und H-H-Bänder unterhalb der Fermienergie ab (s. Abb. 4.26 a) und b)). Diese liegen unterhalb des Y-*d*-bestimmten Leitungsbandes und es handelt sich um bindende Kombinationen der Y-*s*- und H-*s*-Wellenfunktionen sowie um antibindende Kombinationen der H-*s*-Wellenfunktionen [125]. Im Fall des $\text{YH}_{2+\delta}$, d.h. mit zusätzlicher Besetzung der O-Plätze durch H-Atome, entstehen durch den temperaturabhängigen Ordnungsprozeß lokalisierte Zustände, die mit jeweils δ Elektronen aus dem Leitungsband und den Y-H-/H-H-Bändern besetzt werden. Die entscheidende Ursache für die Bildung der lokalisierten Zustände ist die Korrelation zwischen den ehemaligen Leitungsbandelektronen, die nun an die H-Atome auf den O-Plätzen gezogen werden, und den Elektronen aus den Y-H-/H-H-Bändern. Die zugrundeliegende Physik entspricht im wesentlichen dem Modell des He-Atoms. Bei den besetzten lokalisierten Zuständen, die dicht unterhalb der Fermienergie liegen, handelt es sich um Singulett-Zustände, d.h. die Spins stehen antiparallel zueinander. Die ebenfalls aufgrund der Drehimpuls-Kopplung entstehenden Triplett-Zustände (parallele Spins) sollten deutlich oberhalb der Fermienergie liegen und unbesetzt bleiben [126, 127]. Die Population dieser lokalisierten Zustände ist temperaturabhängig, da sie mit der Mobilität der H-Atome auf den T-Plätzen verknüpft zu sein scheint, wie sich bei den im folgenden noch zu diskutierenden Ramanexperimenten zeigen wird. Die optischen Übergänge, an denen diese lokalisierten Zustände beteiligt sind, sorgen für das Auftauchen der Struktur in der optischen Leitfähigkeit.

Betrachtet man dagegen die Metall-Isolator-Übergänge im Rahmen des stark korrelierten Mott-Hubbard-Modells (Abb. 4.26 d)), so kommt es dort, abhängig von der Breite der Bänder und der intra-atomaren Coulombabstoßung, zur Aufspaltung eines Bandes in ein oberes und ein unteres Hubbard-Band [74, 75]. Solange sich die beiden Hubbard-Bänder überlappen bleibt das Material metallisch. Mit Vergrößerung der Temperatur vergrößert sich auch die Aufspaltung der Bänder, bis es zur Ausbildung einer Lücke kommt. In diesem Fall wird das Material halbleitend bzw. isolierend. Beim $\text{YH}_{2+\delta}$ spaltet das Leitungsbandes in die zwei Hubbard-Bänder auf. Übergang 1 entspräche den optischen Übergängen, die, hervorgerufen durch die H^- -Bildung, zwischen diesen beiden Bändern stattfinden. Für eine solche Erklärung sprechen eindeutig die starke *x*- und Temperaturabhängigkeit des Übergangs. Beide Parameter verändern das Überlappintegral der Wellenfunktionen, welches in die Bandbreite mit eingeht. Die Existenz eines solchen Bandes kann auch im metallischen Zustand erhalten bleiben, wie z.B. optische Untersuchungen an $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ gezeigt haben [128]. Ebenso wurde eine Verschiebung des Übergangs zwischen den Hubbard-Bändern mit zunehmendem metallischen Anteil zu kleineren Energien festgestellt.

Die bereits erwähnten Ordnungsprozesse der H-Atome machen sich auch als Veränderungen in den Ramanspektren beim Wechsel vom $\text{YH}_{2,0}$ zum $\text{YH}_{2,1}$ bemerkbar. Wie schon in Kapitel 4.1.4 erwähnt, zeigt $\text{YH}_{2,0}$ in der fcc-Struktur (Raumgruppe: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) eine Ramanlinie bei 1142 cm^{-1} [119]. Diese wird durch die Schwingung der H-Atome auf ihren T-Plätzen hervorgerufen. Mit zunehmender Besetzung der O-Plätze wird angenommen, daß ein Wechsel in die tetragonal verzerrte I4/mmm -Struktur stattfindet. In den Ramanspektren von $\text{YH}_{2,1}$ kommt es zu Veränderungen,

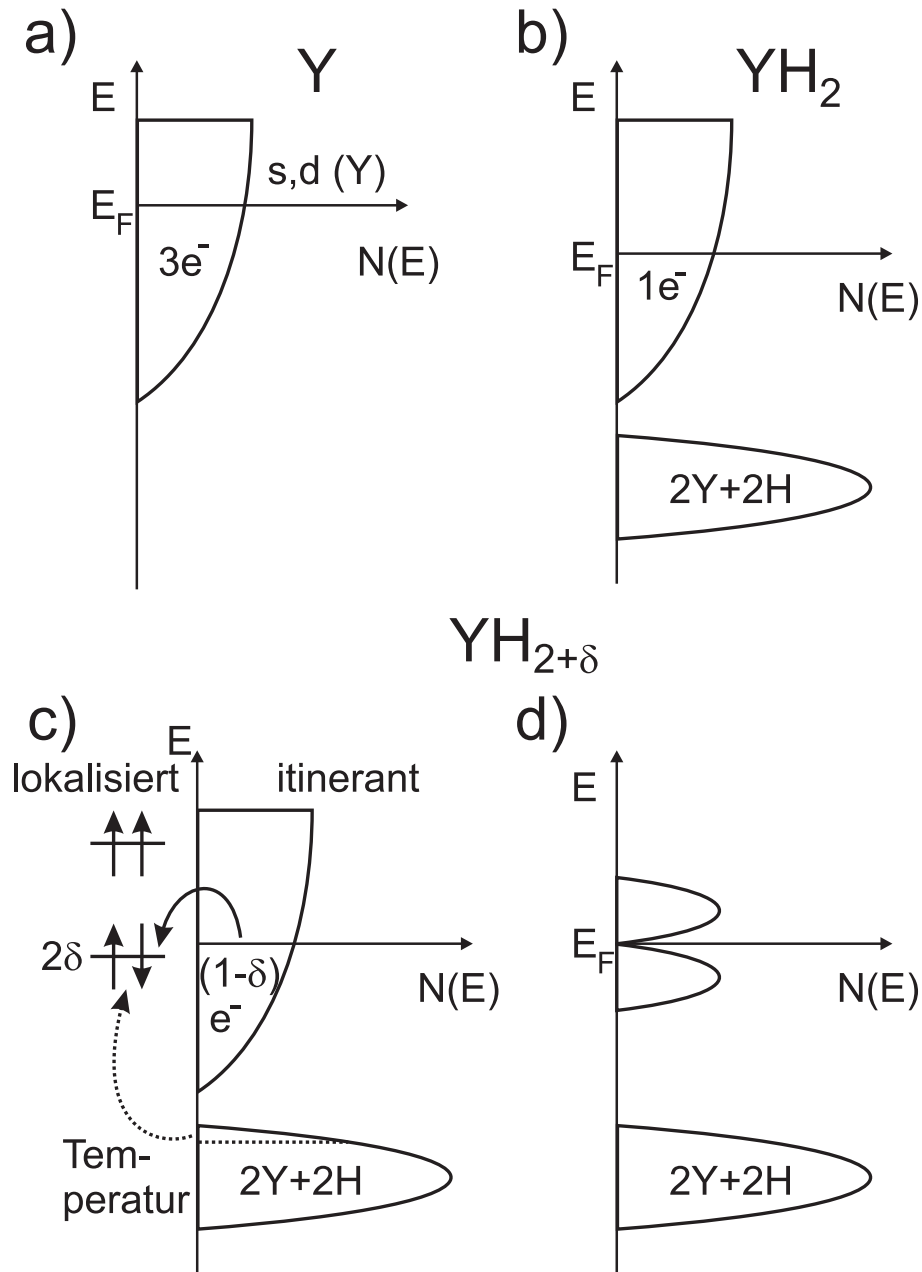


Abbildung 4.26: Einfaches Schema der Zustandsdichten $N(E)$ von Y, YH₂ und YH_{2+δ} im Bereich der Fermienergie. a) Beim Y stehen drei Elektronen der s - und d -Zustände im Leitungsband zur Verfügung. b) Im Fall des YH₂ werden zwei dieser Elektronen an Y-H-/H-H-Bänder ($2Y+2H$) unterhalb des Leitungsbandes gebunden, so daß nur ein freies Elektron im Leitungsband übrig bleibt. Beim YH_{2+δ} kommt es zu Korrelationseffekten. Diese können durch unterschiedliche Modelle beschrieben werden: c) lokalisierte Zustände, d) Mott-Hubbard-Modell. Zur Erklärung s. Text.

die weder denen der fcc- noch der hexagonalen Kristallstruktur des γ -YH_x entsprechen [129]. Die Anwendung der Faktor-Gruppen-Analyse (FGA) auf die Spektren bei Raumtemperatur zeigt, daß es sich hierbei durchaus um die I4/mmm-Struktur handeln könnte. Sowohl der Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar als auch der mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar zeigen diese Veränderung. Neben

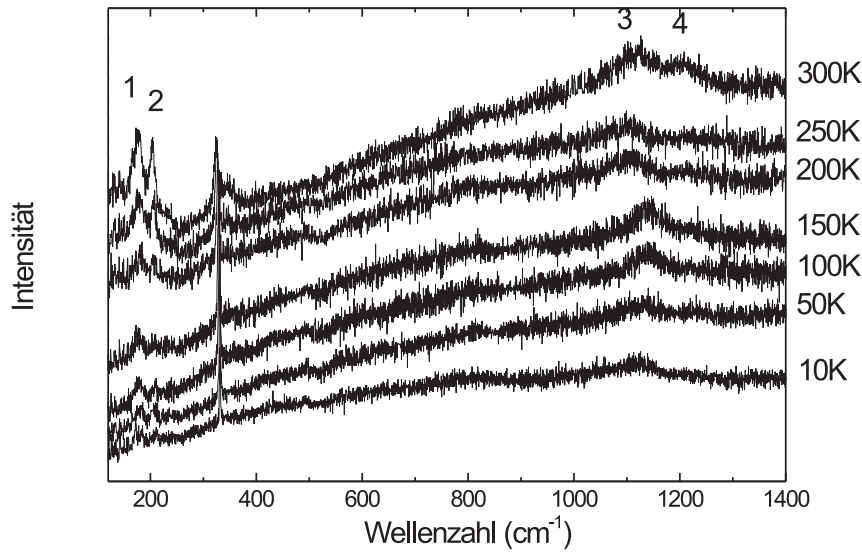


Abbildung 4.27: Ramanspektren des YH_x -Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Spektren sind zur Verdeutlichung in ihrer Intensität verschoben. Die Zahlen geben die zugordneten Gitterschwingungen an. Der Film mit $p_H = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar zeigt ein ähnliches Verhalten.

der Konzentrationsabhängigkeit tritt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit in den Spektren auf. Abb. 4.27 zeigt die Ramanspektren des Films mit $p_H = 4,5 \times 10^{-6}$ mbar bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Linien 1 (178 cm^{-1}) und 2 (204 cm^{-1}) werden den Schwingungen des Y-Untergitters zugeordnet [129]. Dieses wird durch die zusätzlichen H-Atome gestört. Da bei einer Besetzung der T-Plätze diese Strukturen nicht auftauchen (vgl. Abb. 4.11), wird davon ausgegangen, daß sie durch Wechselwirkung mit den O-Plätzen entstehen. Abhängig von der Temperatur zeigen sie eine leichte Verschiebung, die in erster Linie mit der thermischen Ausdehnung des Substrats verbunden ist [129]. Die Linien 3 (1120 cm^{-1}) und 4 (1218 cm^{-1}) bei Raumtemperatur stammen von den Schwingungen der H-Atome auf den T-Plätzen [129]. Durch die Besetzung der O-Plätze kommt es zu den kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen auf T- und O-Plätzen. Dadurch entstehen zwei verschiedene Arten von T-Plätzen, je nachdem ob der T-Platz einen besetzten O-Platz als Nachbarn besitzt (T_O -Platz) oder nicht. Durch das Zusammenziehen der T_O -Plätze um den O-Platz verändern sich die Bindungslängen und somit unterscheiden sich die Gitterschwingungen zwischen beiden Arten von T-Plätzen. Dies haben NMR-Messungen an $\text{YD}_{2+\delta}$ [35] sowie Neutronenstreuungs-Experimente an LaH_x und TbH_x [11, 56] gezeigt. Unterhalb von 160 K verschwindet die Aufspaltung und es existiert nur noch eine Linie bei 1142 cm^{-1} , wie es bei der T-Platzschwingung in der fcc-Struktur der Fall ist. Die Aufspaltung der Ramanlinie verschwindet demnach unterhalb der Temperatur, bei der sich die kurzreichweitige Ordnung des H-Untergitters auflöst. Die Ordnungsprozesse scheinen mit der Mobilität der H-Atome verknüpft zu sein. Unterhalb der Raumtemperatur sind alle T-Plätze vollständig besetzt [35]. H-Bewegung findet statt, indem ein Atom auf einem O-Platz ein Atom auf einem T-Platz

in einen anderen O-Platz verdrängt [35]. Unterhalb von 150 K frieren die H-Atome auf ihren Plätzen ein, da die Aktivierungsenergie für T- und O-Sprünge relativ groß ist [56]. Die so eingehende Veränderung der Gitterstruktur spiegelt sich auch in der elektronischen Bandstruktur bzw. den optischen Übergängen wieder. Welches der beiden in Abb. 4.26 dargestellten Modelle zu favorisieren ist, wird aus den optischen Messungen allein nicht eindeutig klar. Hier können evtl. Bandstrukturechnungen unter Berücksichtigung der jeweiligen Effekte für die I4/mmm-Struktur weitere Aussagen liefern.

4.3 Der Metall-Isolator-Übergang von YH_2 nach YH_3

Im Konzentrationsbereich $2,1 \leq x \leq 3,0$ des Systems YH_x findet ein Metall-Isolator-Übergang statt. Zunächst wird auf das generelle Verhalten des Widerstands beim ersten Beladevorgang eingegangen. Danach wird die Korrelation zwischen Widerstands- und Reflexionsmessungen des Schaltvorgangs von der β - in die γ -Phase betrachtet.

4.3.1 Widerstandsmessungen beim ersten Beladevorgang

Da das Wachstum von YH_x -Filmen für Konzentrationen von $x > 2,1$ nicht möglich war, wurden für Untersuchungen ab dieser Konzentration die mit Pd abgedeckten Y-Filme (s. Abb. 3.7 b)) *ex-situ* in der Hydrierzelle oder dem Kryostaten beladen. Die Reinheit des zugeführten Wasserstoffs betrug 99,999%. Die Zugabe von Wasserstoff wurde durch Messung des ohmschen Widerstands überwacht. Dies erfolgte in der Hydrierzelle mit der 4-Punkt-Meßmethode in DC-Technik. Im Kryostaten konnte nur die 2-Punkt-Meßmethode verwendet werden. Die zum Kontaktieren der Proben benutzten Golddrähte wurden dabei mit Silberleitlack befestigt. Abbildung 4.28 zeigt eine typische Widerstandsmessung eines epitaktischen Y-Films von der α^* -Phase bis zur γ -Phase des YH_x .

Ausgehend von der α^* -Phase des YH_x ($x \leq 0,245$) ist zunächst ein leichter Anstieg im Widerstand zu erkennen. Dieser wurde schon im Abschnitt über α^* - YH_x -Filme diskutiert (vgl. Kapitel 4.1.4). Nach dem Erreichen eines Maximums sinkt der Widerstand wieder. Dieser kennzeichnet den

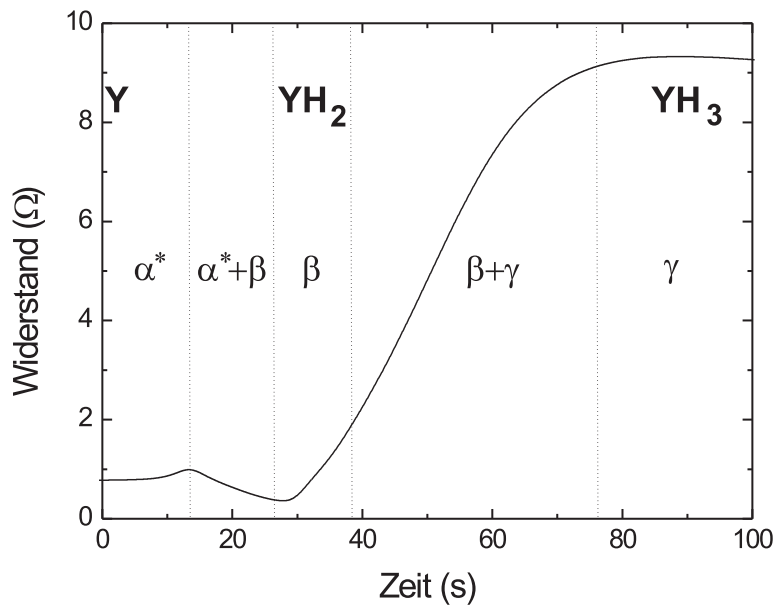


Abbildung 4.28: Widerstandsmessung bei Raumtemperatur und einem Partialdruck $p_H = 100$ mbar in der Hydrierzelle. Die Y-Schichtdicke beträgt 125 nm, die Pd-Schichtdicke 10 nm, das CaF_2 -Substrat ist 1 mm dick.

einsetzenden Strukturwechsel von der hcp- in die fcc-Struktur des YH_2 . Bis zum Erreichen des Minimums wird dieser Bereich der $\alpha^* + \beta$ -Mischphase zugeordnet. Ab dem Widerstandsminimum wird von der β -Phase ($1,8 \leq x \leq 2,1$) ausgegangen. Das YH_x befindet sich vollständig in der fcc-Struktur. Prinzipiell würde man eher einen größeren Widerstand des YH_2 -Metalls erwarten als beim reinen Y, da die Ladungsträgerdichte geringer wird. Das Widerstandsminimum wird der zunehmenden Ordnung der H-Atome und der geringeren Elektron-Phonon-Wechselwirkung der Leitungselektronen zugeordnet [23]. Oberhalb des Minimums ist ein sehr starker Anstieg des Widerstands zu erkennen. Hier setzt die $\beta + \gamma$ -Mischphase ein, in der der erneute Strukturwechsel von der fcc- in die hcp-ähnliche Kristallstruktur stattfindet. Beim Schalten von YH_2 nach YH_3 findet dabei nicht eine vollständige Volumenausdehnung der gesamten Schicht statt, sondern es gibt einzelne Domänen, die sich schon im YH_3 -Zustand befinden, während andere noch den YH_2 -Zustand innehaben [130]. Der Bereich, in dem der Widerstand die Sättigung erreicht, wird dann als die γ -Phase ($x \geq 2,75$) identifiziert.

Die Schaltgeschwindigkeit, in der der Übergang vom metallischen Y zum isolierenden YH_3 stattfindet, ist nicht nur vom anliegenden Wasserstoffpartialdruck p_H abhängig, sondern kann auch je nach Wahl der Herstellungsparameter der Probe stark variieren. Hier spielen z.B. die Dicke der Y- (d_Y) sowie der Pd-Schicht (d_{Pd}) eine entscheidende Rolle, da es zu Pd-Y Legierungsbildungen und Oxidationseffekten kommt [107, 131]. Um schnelle Schaltvorgänge zu erhalten, sollte eine bei Raumtemperatur gewachsene Pd-Schicht eine Dicke von 7 bis 8 nm besitzen. Unterhalb von $d_{Pd} = 4$ nm und $d_Y = 10$ nm finden gar keine Schaltvorgänge mehr statt. Ebenso hängt die Schaltgeschwindigkeit von der Art des Wachstums und somit von der Wahl des Substrats ab. Polykristalline Schichten schalten erheblich schneller als epitaktische. Der Grund für diese beschleunigte Reaktion ist die erhöhte Wasserstoffdiffusion entlang vorhandener Korngrenzen, die in polykristallinen Schichten wesentlich häufiger vertreten sind als in epitaktischen Schichten. Die Diffusion entlang der Korngrenzen ist dabei im Y erheblich schneller als die Volumendiffusion [18, 132].

Eine Umrechnung des Widerstands in den spezifischen Widerstand oder die Bestimmung der Gleichstrom-Leitfähigkeit erweist sich als außerordentlich schwierig. Die Messung des Absolutwertes des ohmschen Widerstands wird zunächst bei den schaltbaren YH_x -Schichten durch den leitenden Anteil der bedeckenden Pd-Schicht erschwert. Außerdem zeigt auch das Pd selbst eine Widerstandsänderung beim Einbau von Wasserstoff (ca. um den Faktor 1,7) [34]. Ebenso konnte ein wasserstoffabhängiges Verhalten des Silberleitlacks beobachtet werden. Dieser zeigte bei Betrachtung mit dem Auge je nach Be- oder Entladevorgang der Proben einen Hof um die Kontaktflächen herum, der auf eine andere H-Konzentration als in der restlichen Probe schließen läßt. Als Ursache für diesen Effekt kommen evtl. ein Ladungsträgeraustausch zwischen dem Lack und dem YH_x oder eine Legierungsbildung infrage. Es entsteht aber somit ein Fehler im Absolutwert des Widerstands, der sich nicht ohne weitere Untersuchungen abschätzen läßt. In dieser Arbeit wurde daher auf eine Bestimmung des absoluten Widerstandswerts verzichtet und nur das Profil der Kurve aus Abb. 4.28 zur Ermittlung der H-Konzentration x beim Beladevorgang im Film verwendet. Dabei ist zu beachten, daß der Schaltvorgang des YH_x nicht homogen im Film stattfindet, sondern in Form einzelner Domänen mit unterschiedlichem x erfolgt [8]. Dies führt zwischen Be- und Entladevorgang vom YH_2 zum YH_3 bzw. umgekehrt zu Hysteresen im optischen wie im elektrischen Verhalten [33, 133, 134]. Das Profil aus Abb. 4.28 wurde somit nur für den Beladevorgang zur näherungsweisen Kalibrierung benutzt.

4.3.2 Der optische Übergang von der β - in die γ -Phase im Infrarot

Wie schon erwähnt, hängt die Schaltzeit der YH_x -Filme von unterschiedlichen Faktoren ab. Es ist somit schwierig, den Schaltvorgang beim ersten Beladen der Proben mit Hilfe des FT-IR-Spektrometers zu erfassen. Daher wurde zunächst eine 200 nm dicke Y-Schicht in die γ -Phase geschaltet. Anschließend wurde sie durch Aussetzen der Umgebungsluft wieder entladen, bis die β -Phase erreicht war. Um die Stöchiometrie und Reinheit der Probe zu überprüfen, wurde vor der Messung im FT-IR-Spektrometer ein Ramanspektrum aufgenommen. Dieses zeigte ausschließlich die fcc- YH_2 -Linie bei 1142 cm^{-1} , so daß davon auszugehen ist, daß die Konzentration nicht mehr als $x \leq 2,0$ betrug. Die optischen Spektren im Infrarot wurden bei Temperaturen von $T = 4\text{ K}$, 100 K , 200 K und Raumtemperatur aufgenommen. Eine Reflexionsmessung bei Raumtemperatur ist in Abb. 4.29 dargestellt.

Die Messungen bei den anderen Temperaturen zeigten im Rahmen des Meßfehlers keine Änderungen des Kurvenverlaufs. Das Reflexionsspektrum weist keine Strukturen auf und zeigt ein metallisches Verhalten. Danach wurde die Probe einem Wasserstoffpartialdruck von $p_H = 80\text{ mbar}$ ausgesetzt und der Widerstand, sowie die optischen Spektren im Infraroten gemessen. Aufgrund der schnellen Schaltgeschwindigkeit des Films erfolgten die optischen Messungen nur mit dem DTGS-Empfänger und somit im Spektralbereich von 400 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} . In der Abbildung 4.30 sind beide Messungen beim Schalten von der β - in die γ -Phase dargestellt.

Kurve 1 der Reflexionsmessungen entspricht der Messung aus Abb. 4.29. Ab Kurve 2 nimmt die Reflexion mit der Zeit deutlich ab. Dies ist konsistent mit der Annahme, daß der Wasserstoff gebunden wird, wodurch sich die Zahl der freien Ladungsträger im $\text{YH}_{2+\delta}$ verringert. Ein Vergleich des gemessenen Widerstandswerts [4] sowie dem Verlauf der Widerstandskurve mit

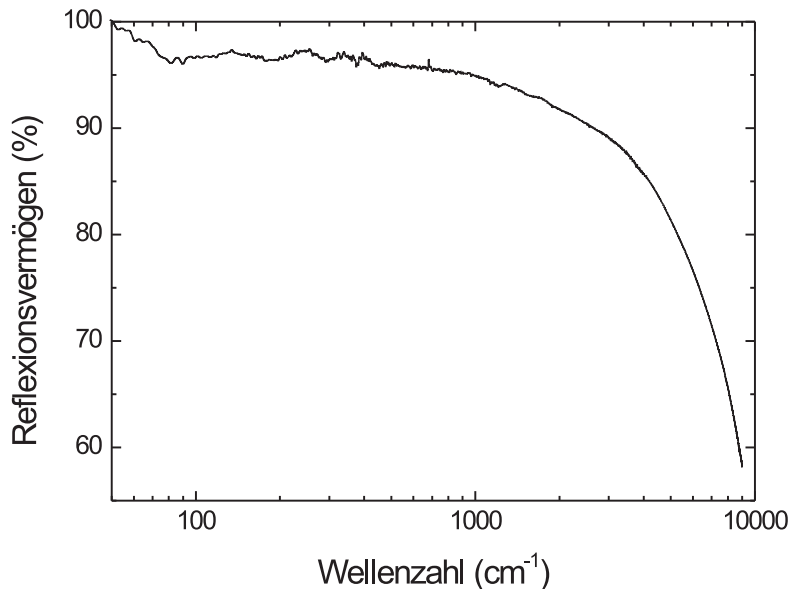


Abbildung 4.29: Reflexionsmessung bei Raumtemperatur einer Probe ($d_{Pd} = 7\text{ nm}$, $d_Y = 200\text{ nm}$, $d_{\text{CaF}_2} = 1\text{ mm}$) in der YH_2 -Phase von der Pd-Seite.

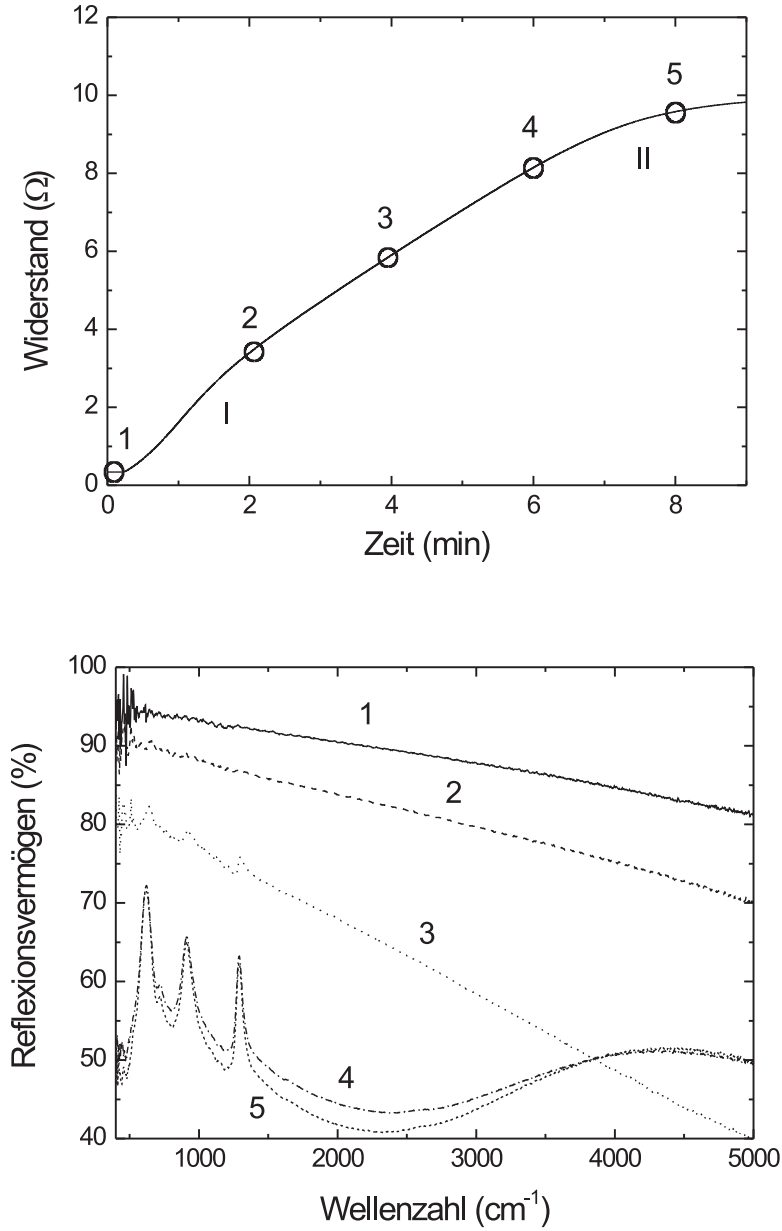


Abbildung 4.30: Widerstands- (oben) und DTGS-Reflexionsmessung (unten) beim Schaltvorgang zwischen YH_2 - und YH_3 -Phase. Die Probe ($d_{Pd} = 7 \text{ nm}$, $d_Y = 200 \text{ nm}$, $d_{CaF_2} = 1 \text{ mm}$) wurde einer Wasserstoff-Atmosphäre von $p_H = 80 \text{ mbar}$ ausgesetzt. Die Messung der optischen Spektren erfolgte zu den markierten Zeitpunkten im Widerstandsverlauf. I markiert bei der Widerstandsmessung den Wechsel von der β - in die β - γ -Mischphase, II den Wechsel von der Misch- in die γ -Phase.

Literaturdaten [130] lassen darauf schließen, daß Messung 2 dicht oberhalb des Übergangs von der β in die $\beta + \gamma$ -Mischphase liegt ($x \approx 2,1$). Man erkennt dies daran, daß die Krümmung der Widerstandskurve sich zwischen Messung 1 und 2 leicht ändert. Diese Änderung tritt dann auf,

wenn die Schicht nicht mehr aus der β -Phase alleine besteht, sondern schon einige Domänen in die γ -Phase geschaltet haben [130]. Kurve 3 liegt mitten in diesem Koexistenzgebiet ($2,1 \leq x \leq 2,75$). Ab hier erkennt man deutlich kleine Strukturen, deren Maxima bei 640, 918 und 1297 cm^{-1} liegen. Diese können, wie im folgenden gezeigt wird, Phononenübergängen der γ -Phase zugeordnet werden. Dadurch, daß die Abschirmung durch die freien Ladungsträger kleiner wird, treten diese Strukturen immer deutlicher hervor. In den Kurven 4 und 5 ist bereits die γ -Phase erreicht ($x \geq 2,75$). Dies ist daran zu erkennen, daß der Widerstand eine Sättigung erreicht [130]. Die Maxima der drei Strukturen haben sich zu 617, 912 und 1290 cm^{-1} verschoben. Vergleicht man YH_x im $\beta + \gamma$ -Koexistenzgebiet mit einem dotierten polaren Halbleiter, so kann es zu einer Kopplung der longitudinalen Anregungen, d.h. der Plasmonen und LO-Phononen kommen [135]. Die Phononenanregungen gehen dann, verbunden mit einer Frequenzverschiebung, in gekoppelte Moden über ($\omega_{LO} \rightarrow \omega_+$ und $\omega_{TO} \rightarrow \omega_-$). Durch die Abnahme der freien Ladungsträger mit zunehmendem x beim YH_x verändert sich auch die Kopplung zwischen den longitudinalen Anregungen und somit auch die Verschiebung der Phononenfrequenzen. Ein solches Verhalten wurde z.B. auch an EuO bei der Dotierung mit Gd beobachtet [136]. Neben der Änderung der Plasmon-Phonon-Kopplung ist noch ein weiterer Aspekt zu beachten. Beim Übergang vom YH_2 zum YH_3 findet eine Volumenausdehnung von 15,9% statt. Die Vergrößerung der Bindungslänge der Atome resultiert normalerweise in einer kleineren Kraftkonstanten und somit auch in einer kleineren Wellenzahl der Phononen. Zusätzlich ist eine vierte kleinere Struktur mit einem Maximum bei 719 cm^{-1} hinzugekommen. Ferner treten durch Vielfachreflexionen Interferenzeffekte in Abhängigkeit von der YH_3 -Schichtdicke im Spektrum auf. Diese äußern sich durch den wellenförmigen Kurvenverlauf zwischen 1500 und 5000 cm^{-1} .

4.4 Die γ -Phase des YH_3

In der isolierenden γ -Phase des $\text{YH}_{3-\delta}$ ist der IR-Spektralbereich nicht mehr in erster Linie durch das Verhalten der freien Ladungsträger bestimmt. $\text{YH}_{3-\delta}$ zeigt deutliche Strukturen, die Ein-Phonon-Prozessen zugeordnet werden können. Anhand der Form dieser Strukturen läßt sich z.B. der ionogene Anteil der Bindung bestimmen. Die Untersuchung der Phononen soll Hauptbestandteil der weiteren Sektionen sein. Untersuchungen des sichtbaren und nahen UV-Bereichs, sowie Untersuchungen an verschiedenen Substraten und an dünnen Pd-Filmen sind zur Betrachtung des Vielschichtsystems ebenfalls notwendig und werden im Folgenden dargestellt.

4.4.1 Reflexionsverhalten im IR

Abb. 4.31 zeigt das über den gesamten IR-Bereich gemessene Reflexionsspektrum bei Raumtemperatur sowie bei $T = 4$ K. Man erkennt bei beiden Temperaturen die vier Reflexionsmaxima im Bereich zwischen 600 und 1300 cm^{-1} . Sie sind mit den Zahlen 2 bis 5 gekennzeichnet. Die Strukturen haben bei $T = 4$ K an Amplitude gewonnen und zeigen auch eine leichte Wellenzahlverschiebung. Auf diese wird in einem folgenden Abschnitt genauer eingegangen. Bei 260 cm^{-1} befindet sich die mit * markierte Reststrahlenbande des CaF_2 -Substrats. Auch sie weist mit unterschiedlicher Temperatur eine leichte Wellenzahlverschiebung auf. Unterhalb der Reststrahlenbande sind keine weiteren Strukturen zu erkennen. Auffällig ist der höhere Absolutwert der Reflexion in diesem Bereich bei kleinerer Temperatur. Theoretisch hätte man bei einem Isolator ein umgekehrtes Verhalten erwartet, da sich mit sinkender Temperatur die Zahl angeregter Ladungsträger verringert. Andererseits erhöht sich durch die stärkere Amplitude der Strukturen

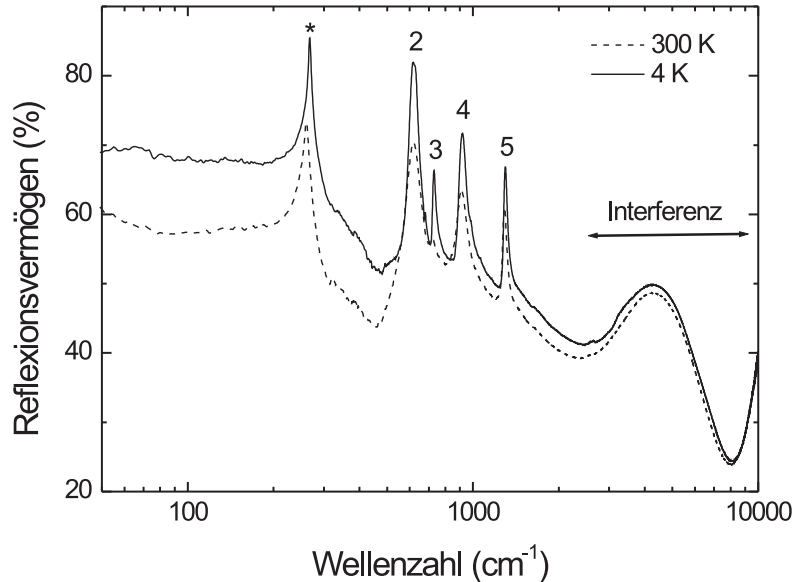


Abbildung 4.31: Reflexionsmessung eines $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films auf CaF_2 bei Raumtemperatur und bei 4 K .

zwischen 600 und 1300 cm^{-1} auch der Realteil der dielektrischen Funktion im Bereich der Wellenzahlen unterhalb dieser Strukturen und somit auch die Reflexion. Oberhalb von 1500 cm^{-1} sind wieder die Interferenzstrukturen zu erkennen. In diesem Bereich sind die Unterschiede bei den unterschiedlichen Temperaturen relativ klein.

Oxidationseffekte im Film sind in den Spektren nicht zu erkennen. Y_2O_3 besitzt im IR deutliche Strukturen bei 467 cm^{-1} und 557 cm^{-1} [137]. Wenn eine Oxidation auftritt, dann nur unterhalb der Nachweisgrenze des IR-Spektrometers. Diese ist durch die Intensität solcher Strukturen gegeben. Um eine entsprechende Intensität zu erzielen, muß auch ein entsprechendes Volumen des Films oxidiert sein. Eine dünne Oxidhaut, von wenigen Nanometern Dicke, wie sie von J. N. HUIBERTS *et al.* vorschlagen wird [34], liegt daher unterhalb dieser Nachweisgrenze.

Anders als in den metallischen Phasen, sind in der isolierenden Phase neben Reflexions- auch Transmissionsmessungen möglich. Dies stellt aber auch einige Anforderungen an das zu verwendende Substrat. Es soll daher zunächst auf die optischen Eigenschaften verschiedener Substratmaterialien eingegangen werden, bevor die eigentlichen Transmissionsmessungen im IR von $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filmen betrachtet werden.

4.4.2 Substrate für Transmissionsmessungen

Die Verwendung von CaF_2 oder BaF_2 als Substrat für Transmissionsmessungen am $\text{YH}_{3-\delta}$ ist im IR nicht sinnvoll, da beide Materialien im Bereich der Phononenabsorption um 40 meV (ca. 320 cm^{-1}) ihre Reststrahlenbande besitzen (s. Abb. 4.4). M. W. LEE *et al.* haben daher Y-Filme auf Galliumarsenid- (GaAs -) Substraten (001) hergestellt und daraus die Absorption des $\text{YH}_{3-\delta}$ bestimmt [71]. Die Y-Schichten wachsen zwar polykristallin auf, sind aber texturiert, d.h. die c-Achse des Y ist in Richtung der Probennormalen orientiert. Dies konnte mit Hilfe von RHEED-Messungen bestätigt werden [18]. GaAs besitzt allerdings den Nachteil, daß es ebenfalls ionogene Bindungsanteile besitzt. Somit kommt es auch hier zu Ein-Phonon-Absorptionen im Spektrum und ebenfalls zur Ausbildung von Reststrahlenbanden. Diese sind im Transmissionsspektrum in Abb. 4.32 (oben) im Bereich zwischen 150 bis 280 cm^{-1} deutlich zu erkennen.

Es wird daher schwierig, bei einem Vielschichtsystem und einem sehr strukturreichen Spektrum des Substrats, dieses von der eigentlich interessierenden $\text{YH}_{3-\delta}$ -Schicht zu trennen. M. W. LEE *et al.* interpretieren z.B. Strukturen bei 522 , 575 und 775 cm^{-1} als angeregte Übergänge der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Gitterschwingungen [71]. Anhand von Abb. 4.32 (oben) wird deutlich, daß das Spektrum des GaAs bei 522 cm^{-1} ebenfalls eine sehr stark ausgeprägte Struktur aufweist. Auch bei 575 und 775 cm^{-1} sind im GaAs schwache Strukturen zu erkennen, die sich sehr schnell mit höheren angeregten Übergängen verwechseln lassen. Ziel der Substratwahl war es daher, ein Material zu finden, das ein Wachstum ermöglicht und dabei seinen Einfluß auf das optische Spektrum des $\text{YH}_{3-\delta}$ möglichst gering hält. Diese Zielstellung wird vom Silizium (Si) weitaus besser gelöst als vom GaAs .

Auch auf Si wächst Y polykristallin auf, zeigt aber nach Überprüfung durch RHEED-Untersuchungen die gleiche Texturierung wie auf GaAs [18]. Um eine höhere Ordnung der Einkristalle, also ein epitaktisches Wachstum zu erzielen, wären höhere Substrattemperaturen notwendig. Bei diesen kommt es aber zu chemischen Reaktionen, die aufgrund der Bildung von Siliziden wiederum nur ein polykristallines Wachstum ergeben [18]. Das IR-Transmissions-Spektrum im Bereich der Phononenabsorption von Si ist in Abb. 4.32 (unten) dargestellt. Auch Si besitzt im Spektrum zwischen 500 bis 3000 cm^{-1} Strukturen. Diese sind aber wesentlich schwächer ausgeprägt als vergleichsweise beim GaAs . Da die Si-Atome untereinander kovalente Bindungen

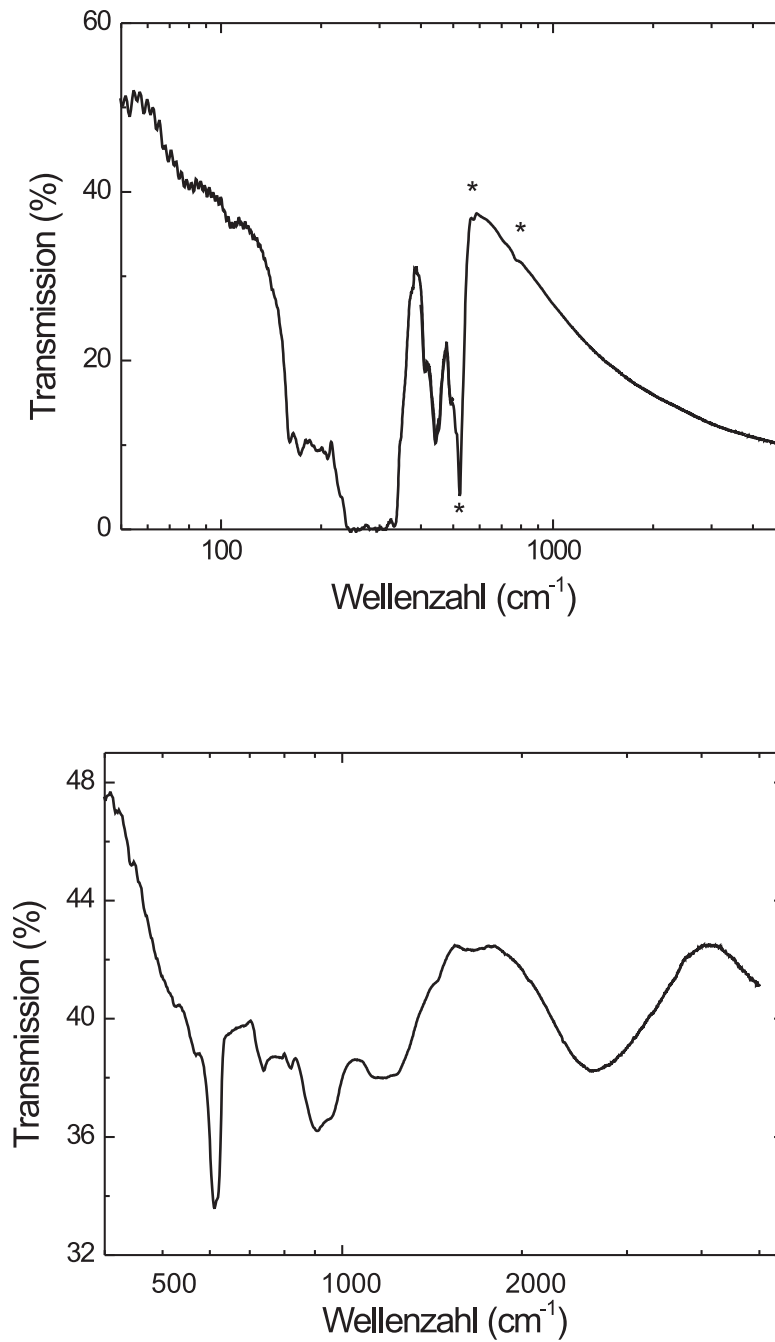


Abbildung 4.32: Transmissionsmessungen eines GaAs-Substrats (oben) und eines Si-Substrats (unten) im Bereich der Phononenabsorption. Die von M. W. LEE *et al.* angegebenen Übergänge des $\text{YH}_{3-\delta}$ [71] finden sich auch als Strukturen im GaAs wieder. Ihre Wellenzahlen sind mit einem Stern markiert. Die Strukturen des Si sind deutlich schwächer ausgeprägt als beim GaAs, da es sich bei den Übergängen um Zwei-Phonon- und nicht um Ein-Phonon-Prozesse handelt.

Substrat	Wachstum	Transparenzbereich	Meßbereich Transmission
CaF ₂	epitaktisch	140 meV - 9 eV	NIR - UV
BaF ₂	epitaktisch	110 meV - 6,2 eV	NIR - UV
Si	polykristallin	50 meV - 1 eV	MIR - NIR
GaAs	polykristallin	75 meV - 1 eV	MIR - NIR

Tabelle 4.6: Wachstums- und optische Eigenschaften unterschiedlicher Substrate bzgl. des Y in Hinblick auf die Verwendung für YH₃.

eingehen, kommt es zu Zwei-Phononen-Prozessen. Diese besitzen in der Regel aber eine wesentlich kleinere Amplitude als Ein-Phonon-Prozesse. Allerdings ist beim Si zu beachten, daß es sehr schnell zur Oxidation neigt. Beim Aussetzen an Luft bildet sich recht zügig eine dünne SiO₂-Schicht an der Si-Oberfläche. Die SiO₂-Linien im IR-Absorptions-Spektrum sind allerdings bekannt [148, 149] und lassen sich in den gemessenen Spektren nicht erkennen. Wenn diese SiO₂-Schicht existiert, sollte ihr Einfluß auf die Spektren eher gering sein und wird daher hier vernachlässigt.

Tabelle 4.6 gibt abschließend eine Gesamtübersicht der verwendeten Materialien und ihrer Eigenschaften als Substrat für YH_{3-δ}-Filme an.

4.4.3 Transmission im IR

Um den Einfluß der Strukturen des Substrats auf das IR-Transmissions-Spektrum weitestgehend herauszurechnen (z.B. bei Si zwischen 500 und 1000 cm⁻¹, vgl. Abb. 4.32 (unten)) wird im einfachsten Fall das gemessene Spektrum des Vielschichtsystems durch ein gemessenes Substratspektrum dividiert. Der Einfluß der Pd-Schicht wird dabei zwar nicht eliminiert, wirkt sich aber nur auf die Absolutwerte der Transmission aus, da Pd, wie noch im folgenden gezeigt werden wird, in diesem Spektralbereich relativ strukturlos ist. Abb. 4.33 (oben) zeigt zwei gemessene und Abb. 4.33 (unten) die zugehörigen, auf diese Art und Weise ermittelten, IR-Spektren eines YH_{3-δ}-Films auf einem Si-Substrat bei $T = 4$ K und bei Raumtemperatur.

Man erkennt in Abb. 4.33 deutlich die ausgeprägten Strukturen, die auch schon in den Reflexionsspektren zu erkennen waren. Die Werte der vier Strukturen bei Raumtemperatur sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Die Wellenzahlen der Transmissionsminima bzw. Reflexionsmaxima der einzelnen Strukturen können dabei in ihrer Lage von Film zu Film leicht variieren. Auch wenn keine direkte physikalische Abhängigkeit zu erkennen ist, so scheinen sie durchaus von der Kristallinität der Y-Filme abzuhängen. Vergleicht man die Lage der Transmissionsminima mit den zugehörigen Reflexionsmaxima, so sind letztere leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Nr.	Reflexion (cm ⁻¹)	Transmission (cm ⁻¹)
2	617 ± 2	627 ± 4
3	719 ± 6	720 ± 7
4	912 ± 1	918 ± 9
5	1290 ± 6	1295 ± 6

Tabelle 4.7: Die Wellenzahlenposition der Reflexions- und Absorptionsmaxima der einzelnen Strukturen bei Raumtemperatur.

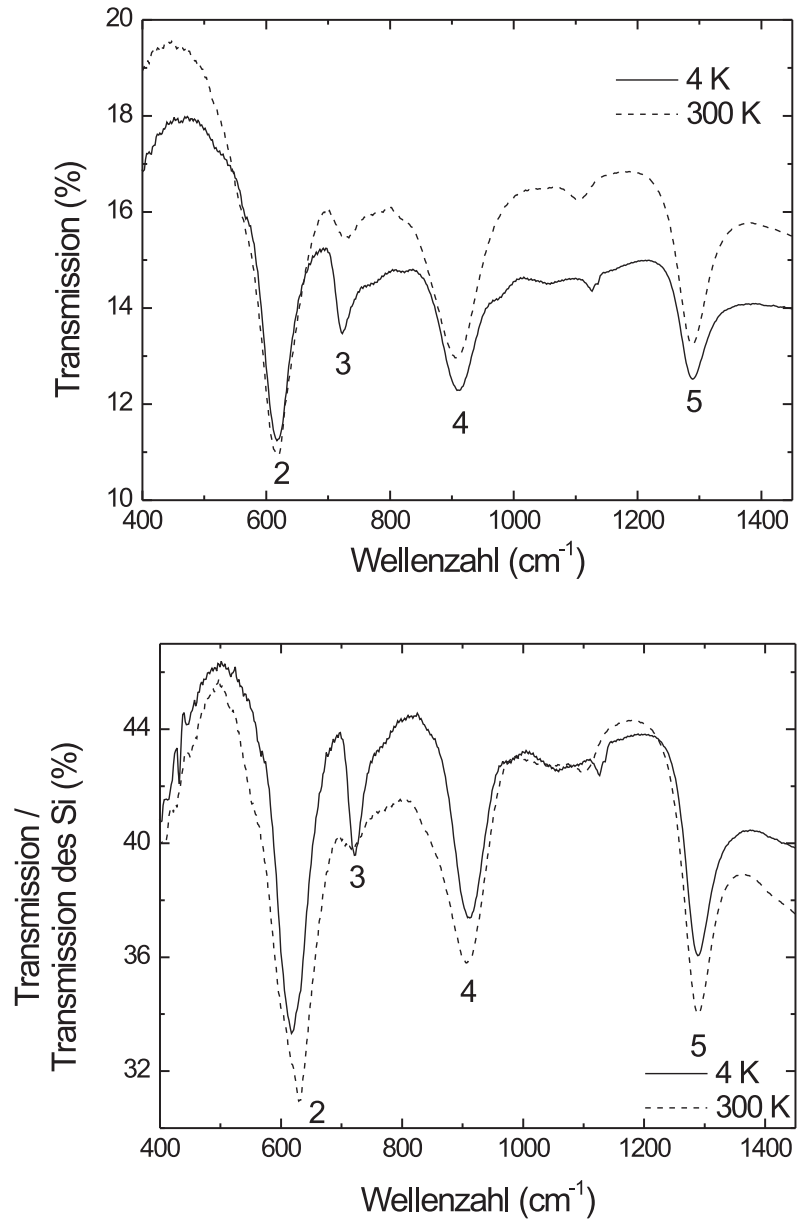


Abbildung 4.33: Transmissionsspektren an Pd: 20 nm, Y: 200 nm auf Si-Substrat gewachsen bei 4 K und Raumtemperatur (oben). Daraus resultierende Spektren (unten). Der Anteil des Si-Substrats ist durch Division aus den Spektren herausgerechnet.

Die Werte bei $T = 4 \text{ K}$ sind gegenüber den Werten bei Raumtemperatur ebenfalls leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auf die Temperaturabhängigkeit wird in Kapitel 4.4.10 eingegangen werden.

VAN GOGH hat im Spektralbereich zwischen 0,5 und 3,5 eV leichte Unterschiede im optischen Verhalten zwischen epitaktischen und polykristallinen $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filmen beobachtet [37]. So sind

bei polykristallinen Filmen z.B. die Interferenzen durch die Vielfachreflexionen an den $\text{YH}_{3-\delta}$ -Grenzflächen weniger stark ausgeprägt. Dieses Verhalten läßt sich auch im IR beobachten. $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filme auf einem Si- oder GaAs-Substrat zeigen kaum oder gar keine Interferenz im Vergleich zu Filmen, die sich auf einem CaF_2 - oder BaF_2 -Substrat befinden. Da die Interferenzen u.a. direkt mit der Rauigkeit der Grenzflächen zusammenhängen, läßt dies darauf schließen, daß die epitaktischen $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filme wesentlich glatter sind als die polykristallinen Filme. Bezüglich der Strukturen zeigen polykristalline und epitaktische Filme allerdings keinen Unterschied. Ein Vergleich mit Transmissionsmessungen an $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filmen auf CaF_2 zeigt die Struktur 5 bzw. auf BaF_2 die Strukturen 4 und 5 unverändert im Vergleich zu Filmen auf Si und GaAs. Auch in der Reflexion ist keine Veränderung der Lage der Strukturen abhängig vom Wachstum zu erkennen. Dieses Verhalten unterstützt die Beobachtungen von A. REMHOF *et al.*, die mit Neutronenstreuungs-Experimenten ebenfalls keine Kristallstrukturänderung zwischen epitaktischen und polykristallinen Filmen beobachtet haben [48].

Der Kurvenverlauf der Strukturen und ihr Verhalten im IR legen den Schluß nahe, daß es sich um Phononenanregungen der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Schicht handelt. Um eine quantitative Analyse durchzuführen, sollte eine Anpassung mit dem Modell des Lorentzoszillators erfolgen. In den bisherigen Betrachtungen ist aber noch nicht das Verhalten der bedeckenden Pd-Schicht berücksichtigt. Im nächsten Abschnitt soll auf die Eigenschaften dieser Schicht eingegangen werden.

4.4.4 Der optische Einfluß der Pd-Deckschicht

Um die dielektrische Funktion aus dem Vielschichtsystem der YH_x -Filme in der γ -Phase zu ermitteln, müssen die optischen Eigenschaften des Pd bekannt sein. Diese können sich unterhalb einer Schichtdicke von 50 nm deutlich von den Daten für Volumenmaterial unterscheiden [138, 139, 140, 141, 142, 143]. Zusätzlich erschwerend, treten in der Literatur gerade im hier interessanten Energiebereich unterhalb 3 eV sehr starke Unterschiede in den publizierten optischen Konstanten auf. Alterungsprozesse, Oberflächenrauigkeiten bei unterschiedlichen Polierverfahren von Volumenmaterial sowie die Wachstumsrate bei Pd-Filmen, scheinen hier eine sehr entscheidende Rolle zu spielen. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Pd-Schichten verschiedener Dicke spektroskopisch untersucht.

Nahes IR bis nahes UV

Für den sichtbaren und nahen UV Bereich sind Pd-Filme mit unterschiedlicher Schichtdicke und einer Wachstumstemperatur von 200 °C auf ein Glassubstrat aufgewachsen worden. Durch das Wachstum verschiedener Schichten auf nur einen Substratträger lassen sich Unterschiede durch verschiedene Substrate oder Wachstumsprozesse minimieren. Bei dem Glassubstrat handelt es sich um ein Abdeckplättchen, wie sie für Träger in der Mikroskopie verwendet werden. Diese zeigen unterhalb 4 eV nur eine sehr geringe Änderung des Brechungsindex und keine Absorption. Oberhalb der Energie von ca. 4 eV treten hingegen deutliche Absorptionen auf, d.h. die Transmission verschwindet. Da die schichtdickenabhängigen Unterschiede des Pd aber gerade im Bereich unterhalb 3 eV auftreten, wurden die weiteren Untersuchungen auf diesen Bereich beschränkt. Hier konnte für den Brechungsindex des Glassubstrats ein konstanter Wert von $n = 1,57$ ($\epsilon_1 = 2,45$) bei verschwindender Absorption ermittelt werden. Dieser feste Wert für n wurde auch bei der nun folgenden Anwendung des Vielschichtformalismus zur Bestimmung der Werte für das Pd verwendet.

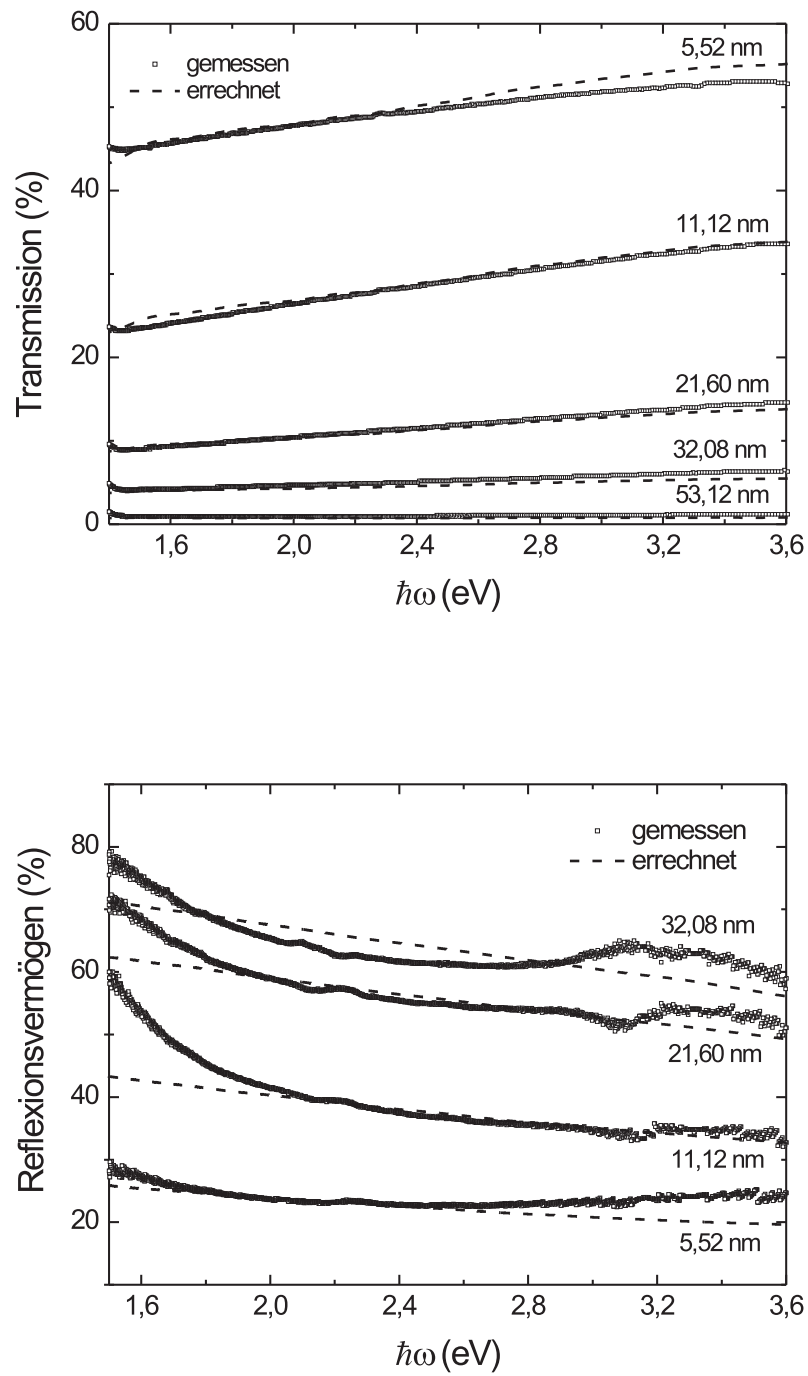


Abbildung 4.34: Gemessene und errechnete Transmissions- (oben) und Reflexionsspektren (unten) von Pd-Filmen im sichtbaren Bereich. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Vielschichtmodells aus den Literaturdaten für Pd [141].

Die nominellen Schichtdicken der verschiedenen Pd-Schichten wurden mit 5,52, 11,12, 21,60, 32,08 und 52,12 nm ermittelt. Diese Werte wurden aus der Wachstumsrate ($0,8 \text{ \AA/s}$) errechnet. Abbildung 4.34 zeigt die gemessenen sowie die aus dem Vielschichtformalismus errechneten Transmissions- und Reflexionsspektren. Als optische Konstanten wurden die von P. B. JOHNSON *et al.* [141] angegebenen Daten für Volumenmaterial verwendet. Diese sind in Abb. 4.35 dargestellt. Dort wurden die optischen Konstanten aus 9 bis 40 nm dicken Pd-Filmen, bei deutlich höherer Wachstumsrate der Schichten (50 \AA/s), aus Reflexions- und Transmissionsmessungen ermittelt. Das Wachstum erfolgte bei Raumtemperatur. Die Wachstumsrate bestimmt, ab welcher Schichtdicke ein Pd-Film homogen und glatt ist und die optischen Konstanten des Volumenmaterials zur Berechnung dünner Schichten verwendet werden dürfen. P. B. JOHNSON *et al.* geben bei einer Rate von (50 \AA/s) eine Schichtdicke von 25 nm an. Bei kleineren Wachstumsraten verschiebt sich diese Grenze zu größeren Schichtdicken. Demnach sollte man bei der hier verwendeten Wachstumsrate von ($0,8 \text{ \AA/s}$) Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Daten auch bei Schichtdicken oberhalb 25 nm erwarten. Dennoch zeigen die hier durchgeführten Transmissionsmessungen eine exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung. Eine Anpassung der Theorie an die gemessenen Spektren durch Variation der Schichtdicke liefert eine mittlere Abweichung von 0,1 nm bzgl. der nominellen Werte. Der Vergleich mit den Reflexionsmessungen zeigt oberhalb von 1,8 eV ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung bis 3 eV. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Reflexionsmessung mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer eine größere Ungenauigkeit besitzt als die der Transmissionsmessung. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß für die Reflexion mit Hilfe der Einkanalmeßmethode gegen einen Referenzspiegel gemessen wird. Je nach Qualität des Spiegels oder Intensitätsschwankungen der Lampe können hier Ungenauigkeiten entstehen. Andererseits ist ein ähnliches Verhalten von Pd-Filmen auch schon an Messungen anderer Gruppen beobachtet worden [141]. Hier haben die Spektren der Reflexionsmessungen weitaus empfindlicher auf z.B. Alterungsprozesse reagiert als die aus Transmissions-

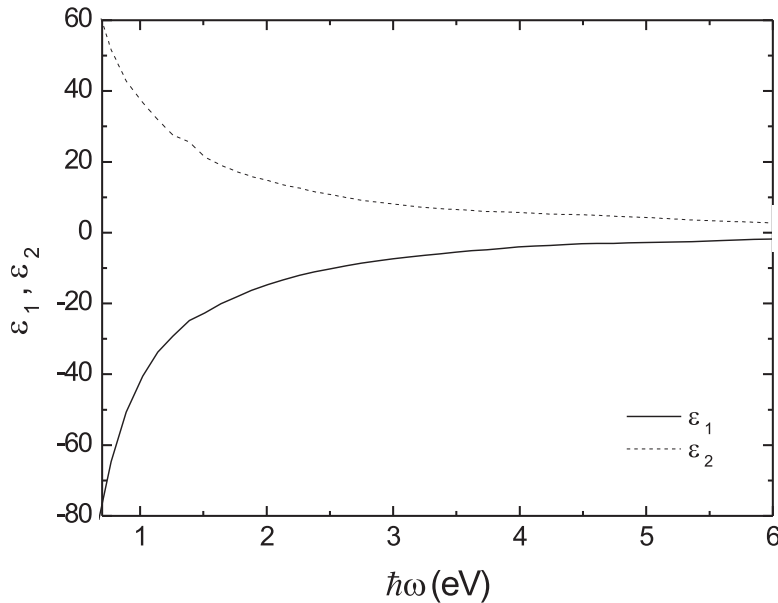


Abbildung 4.35: Dielektrische Funktion von Pd aus [141].

messungen gewonnenen Spektren. Gerade unterhalb von 1,8 eV zeigen die Reflexionsspektren mit kleiner werdender Energie einen weitaus stärkeren Anstieg zu größeren Reflexionswerten als erwartet. Dieser Effekt ist zu ausgeprägt, als daß er sich einfach über Ungenauigkeiten durch Erreichen des Grenzbereichs der Detektorempfindlichkeit erklären ließe. Wie sich im folgenden zeigen wird, setzt hier bereits der Trend ein, daß im IR die Berechnung der dünnen Pd-Schichten aus den Volumendaten an Gültigkeit verliert. Für die Berechnungen der Vielschichtsysteme der YH_x -Proben oberhalb 1,8 eV ist hingegen die Benutzung der Volumendaten gerechtfertigt.

Eine weitere Problematik bei der Bestimmung der optischen Konstanten des Pd kann die Bildung von PdH_x sein. Reflexionsmessungen bei Raumtemperatur im Spektralbereich zwischen 1,2 bis 4,1 eV haben gezeigt, daß der Einbau von Wasserstoff in Pd die Reflektivität im Vergleich zu reinem Pd reduzieren kann [158, 159]. Dieser Unterschied wird im wesentlichen erst unterhalb von 1,8 eV signifikant. Möglicherweise bilden sich wie beim Y auch hier H-Streuzentren, die den Ladungstransport hemmen. Dies führt zu einer Veränderung des Drudeverhaltens, was sich letztendlich auch auf das Reflexionsverhalten speziell bei kleinen Photonenenergien auswirkt. Für die Bestimmung der optischen Konstanten des YH_x im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Im IR spielt er eine entscheidende Rolle und wird im Folgenden diskutiert. Oxidations- oder Hydroxidationsprozesse üben dagegen beim Pd, vergleichsweise mit anderen Übergangsmetallen, einen eher geringen Einfluß aus. Strukturen in den Spektren aufgrund von Oxidationsprozessen treten erst bei deutlich höheren Energien auf [139].

Nahes IR bis fernes IR

Zur Bestimmung der optischen Daten im infraroten Spektralbereich sind die verschieden dicken Pd-Schichten auf einem Glassubstrat, sowie auf einem 1 mm dicken CaF_2 -Substrat untersucht worden. Auch bei den Filmen auf dem CaF_2 -Substrat betrug die Wachstumstemperatur 200°C. Durch die hohe Präzision bei der Herstellung kommt es aufgrund der planparallelen Oberflächen der Glassubstrate zu starken Interferenzerscheinungen in den infraroten Spektren, so daß das Extrahieren der Substratanteile aus den Spektren zusätzlich erschwert wird. Die CaF_2 -Substrate können wegen ihrer größeren Dicke aufgeraut werden, so daß diese Interferenzen verschwinden. Ein wesentlicher Unterschied konnte bei den Pd-Filmen gleicher Schichtdicke auf unterschiedlichem Substrat aber nicht festgestellt werden. Abb. 4.36 (oben) zeigt drei Spektren verschiedener Pd-Schichtdicke auf CaF_2 . Wie erwartet nimmt die Reflexion mit kleiner werdender Schichtdicke deutlich ab.

Die Struktur bei 260 cm^{-1} stammt vom CaF_2 -Substrat. Die Anpassung erfolgte mit dem Vielschichtmodell. Anders als bei den Spektren im sichtbaren und UV-Bereich hat allerdings keine Anpassung mit den publizierten Daten zum Erfolg geführt. Stattdessen wurde für das Pd ein Drude-Lorentz-Modell, bestehend aus einem Drudeterm und zwei Lorentzoszillatoren, verwendet. Die Anpassung erfolgte an die 7 nm dicke Schicht, da dies die optimierte Schichtdicke für die YH_x -Proben ist. Messung und Anpassung sind in Abb. 4.36 (unten) dargestellt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Die Übergangsenergien stimmen einigermaßen mit den publizierten Werten überein [139, 142, 143]. Bei der Oszillatorstärke und Dämpfung des Übergangs $\hbar\omega_2 = 1,6 \text{ eV}$ ist zu beachten, daß hier die Übergänge höherer Energie mit eingehen, da $\epsilon_{\text{opt}} = 1$ gesetzt wurde. Insofern dienen sie nur als phänomenologische Anpaßparameter. Der Wert der effektiven Masse m^* der freien Ladungsträger ist in Photoemissionsexperimenten bestimmt worden und schwankt in der Literatur zwischen 0,22 bis $1 m_e$ [145, 146, 147]. Dabei ist zu beachten, daß hier in erster Linie Oberflächenzustände untersucht wurden. Setzt man diesen Bereich zur Berechnung der Plasmaenergie ein, so ergeben

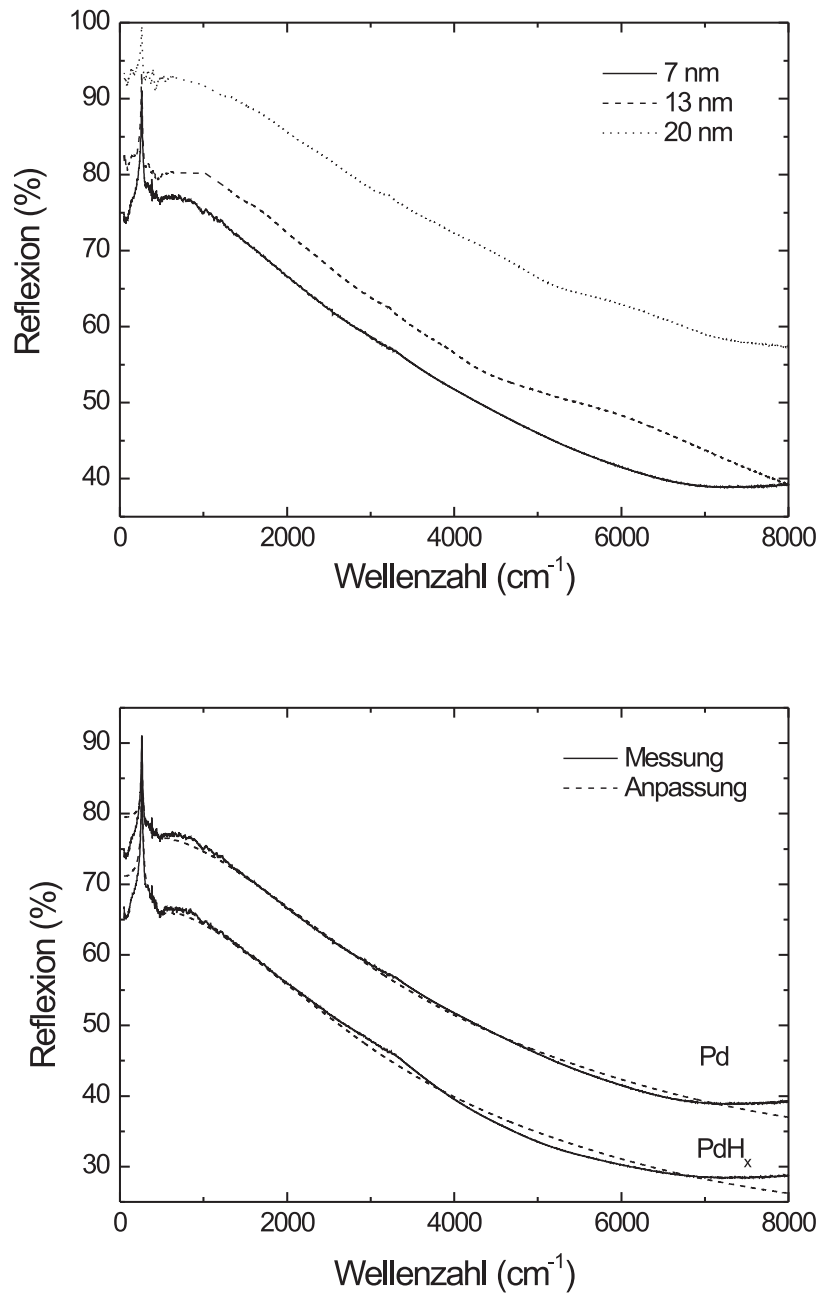


Abbildung 4.36: Pd-Reflexionsspektren bei unterschiedlicher Schichtdicke im IR (oben) und der Einfluß von 250 mbar H₂ auf das IR-Spektrum einer 7 nm dicken Pd-Schicht nach 5 Minuten (unten). Das CaF₂-Substrat ist bei allen Schichten auf der Rückseite aufgeraut.

sich für $\hbar\omega_p$ Werte zwischen 6,5 und 14,0 eV. Die Position der abgeschirmten Plasmaenergie der freien Ladungsträger ist in der Literatur mit 7,6 eV angegeben [143]. Versucht man, aus den optischen Daten der 7 nm dicken Schicht auf die dickeren Schichten zurückzurechnen, so erhält man kein befriedigendes Resultat. Dieses Verhalten bestätigt die Beobachtungen von P.

	Pd	PdH
$n/(m^*/m) (10^{22} \text{ cm}^{-3})$	3,11	2,12
$\hbar\gamma_p \text{ (eV)}$	0,10	0,12
$\hbar\omega_1 \text{ (eV)}$	0,48	0,48
$f_1 \text{ (eV}^2\text{)}$	10,91	8,20
$\hbar\gamma_1 \text{ (eV)}$	0,67	0,92
$\hbar\omega_2 \text{ (eV)}$	1,55	1,47
$f_2 \text{ (eV}^2\text{)}$	154,2	88,7
$\hbar\gamma_2 \text{ (eV)}$	3,47	3,54

Tabelle 4.8: Die Anpassparameter der 7 nm dicken Pd-Schicht mit und ohne H_2 -Umgebung.

B. JOHNSON *et al.* [141], die unterhalb einer Dicke von 9 nm Oberflächeneigenschaften der Filme als Ursache angeben, die nicht mehr die Verwendung des einfachen Vielschichtmodells zulassen.

Um den Einfluß des H auf Pd-Filme im IR zu untersuchen, wurde der 7 nm dicke Film für 5 Minuten einer H_2 -Atmosphäre, bei einem Druck von $p_H = 250 \text{ mbar}$, ausgesetzt. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 4.36 (unten) dargestellt. Es ist eine deutliche Abnahme der Reflexion der Probe im Vergleich zum Zeitpunkt vor dem Aussetzen der H_2 -Atmosphäre zu erkennen. Dieses Reflexionsverhalten blieb auch noch 15 Minuten nach dem Abpumpen des H_2 erhalten. Die Anpassung erfolgte wiederum mit einem Drudeterm und zwei Lorentzoszillatoren. Die Werte sind in Tabelle 4.8 aufgeführt und in Abb. 4.36 (unten) gestrichelt dargestellt. Diese Werte wurden dann für die weiteren Berechnungen des Vielschichtmodells für die YH_x -Filme im infraroten Spektralbereich für das Pd verwendet. Dabei ist zu beachten, daß durch die Ungenauigkeiten, die sich aus den Schwierigkeiten der Bestimmung der dielektrischen Funktion des Pd ergeben, die entsprechenden Fehler in den YH_x -Vielschichtsystemen zu berücksichtigen sind. Eine detailliertere Untersuchung des Pd mit seinen optischen Eigenschaften und insbesondere dünner Filme, sollte daher Bestandteil weiterer Arbeiten sein.

4.4.5 Der sichtbare und nahe ultraviolette Spektralbereich

Die Kenntnis der dielektrischen Funktion im sichtbaren (*visible*, VIS) und nahen UV-Bereich ist für deren Fortsetzung im IR-Bereich wichtig. Ist sie bekannt, können mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation die gemessenen IR-Transmissions- oder Reflexionsdaten in die dielektrische Funktion umgerechnet werden. Gemäß Kapitel 2.2.2 kann die Kramers-Kronig-Transformation bei isolierenden Materialien spektral in zwei Teile aufgeteilt werden, so daß der Bereich der elektronischen Übergänge als konstanter Wert für ϵ_1 bzw. n bei der Analyse eingeht. Die Literaturdaten aus Ellipsometriemessungen von A. T. M. VAN GOGH *et al.* [37, 70] und Transmissionsmessungen von M. W. LEE *et al.* [71] an YH_x -Filmen weichen dabei deutlich voneinander ab. Deshalb wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen an dünnen $\text{YH}_{3-\delta}$ -Filmen durchgeführt. Ziel dieses Abschnitts soll es daher sein, die dielektrische Funktion in diesem Bereich zu bestimmen. Auch hier wird zur Auswertung der optischen Spektren das Vielschichtmodell benutzt.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich wurden typische Pd-Y-Filme auf CaF_2 -Substrat benutzt. Der Druck der H_2 -Atmosphäre in der Hydrierzelle betrug $p_H = 100 - 1000$ mbar. Der Schaltvorgang wurde mit Hilfe der Widerstandsmessungen überwacht. Bei der Wahl der unterschiedlichen p_H konnten lediglich Unterschiede in der Schaltgeschwindigkeit festgestellt werden.

Ein typisches Transmissionsspektrum zeigt Abbildung 4.37. Um den Fehler durch die Ungenauigkeiten der optischen Daten des Pd und CaF_2 zu minimieren, wurden Messungen von beiden Seiten der Probe durchgeführt. Dies ist in Abb. 4.38 dargestellt. Die angepaßten Spektren sind ebenfalls in den Abb. 4.37 und 4.38 mit eingezeichnet. Unterhalb von 1,5 eV und oberhalb von 5,0 eV waren die Spektren stark verrauscht, da hier die Intensität der im UV/VIS-Spektrometer verwendeten Lampen deutlich gegenüber dem restlichen Spektralbereich abnimmt. Daher wird auf eine Darstellung der Spektren in diesen Bereichen verzichtet. Demzufolge war bei diesen Energien auch keine vernünftige Analyse möglich.

Sowohl Transmissions- als auch Reflexionsspektren zeigen zwischen 1,5 und 3,0 eV starke Oszillationen. Diese sind auf Interferenzeffekte der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Schicht zurückzuführen. Bei der Anpassung wurden für diesen Spektralbereich die Transmissionsdaten als bestimmend angenommen, da das Messen der Transmission bei diesem Spektrometer kleinere Ungenauigkeiten aufweist als das der Reflexion. In diesem Bereich stimmen Anpassung der Reflexionsdaten und Transmissionsdaten sehr gut überein. Oberhalb von 3,0 eV verschwindet die Transmission aufgrund der zunehmenden Absorption der YH_3 -Filme. Hier ist nur noch eine Anpassung an die Reflexionsdaten möglich. Diese zeigen mit wachsender Energie ein immer stärkeres Rauschen. Eine mögliche Ursache für

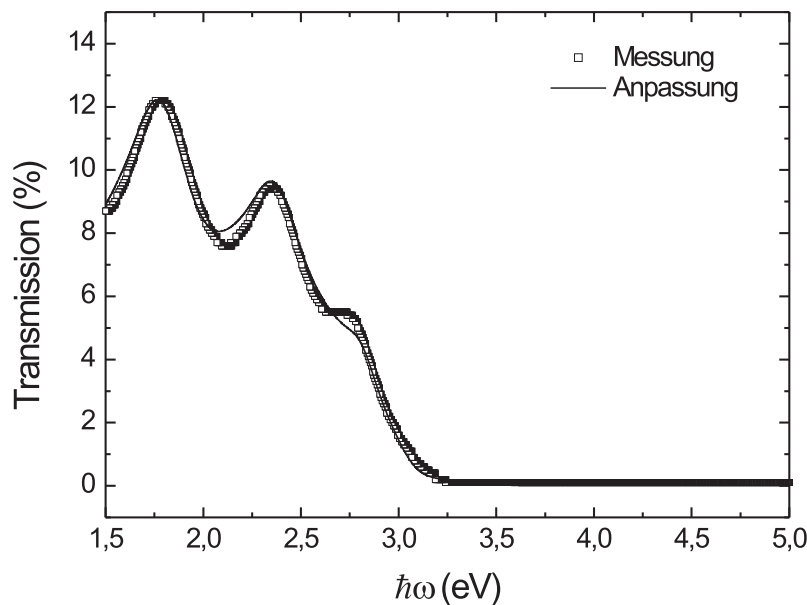


Abbildung 4.37: Gemessenes und angepaßtes Transmissionsspektrum eines $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich. Die nominelle Y-Schichtdicke beträgt hier 230 nm und die Pd-Schichtdicke 15 nm.

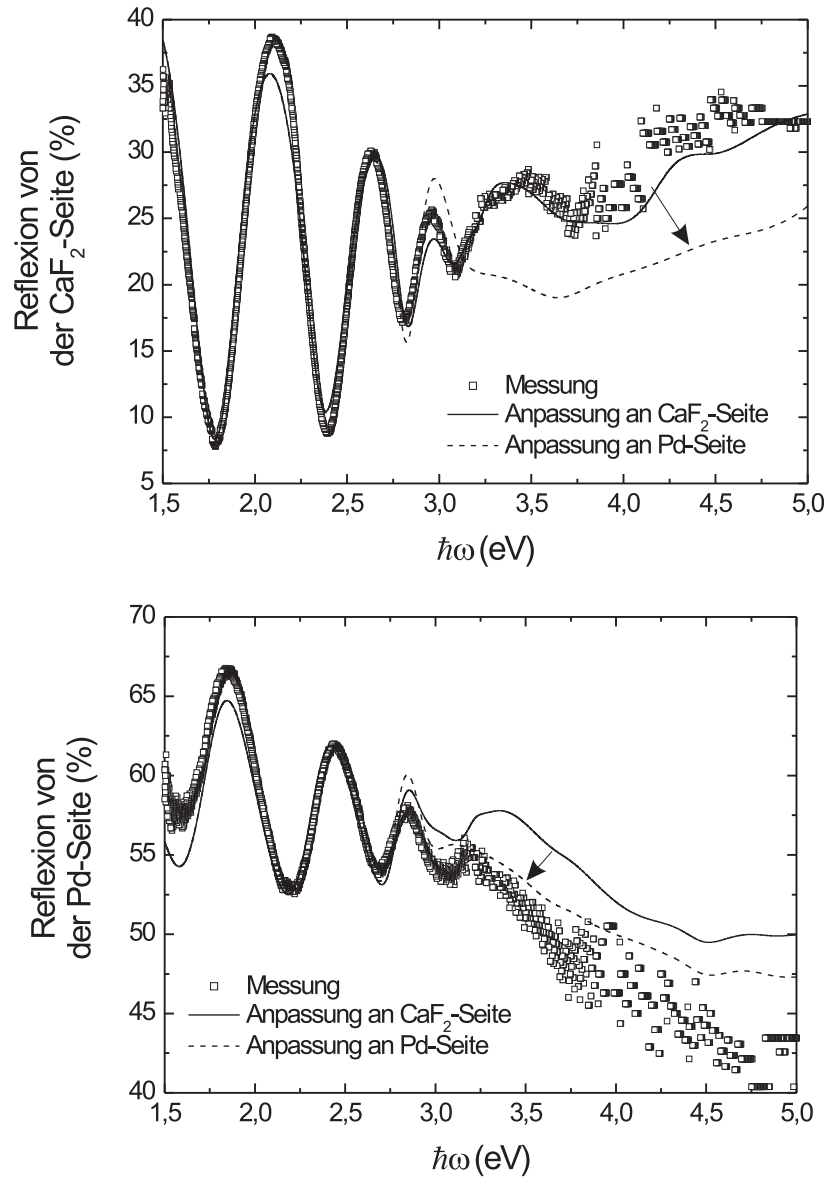


Abbildung 4.38: Gemessene und angepasste Reflexionsspektren vom nahen IR zum nahen UV-Bereich. Das obere Bild zeigt die Reflexion von der Substratseite gemessen, das untere von der Pd-Seite. In beiden Bildern sind ebenfalls die berechneten Daten gezeigt, die sich aus der jeweiligen Anpassung von der anderen Seite ergeben würden. Die Pfeile geben die Verschiebung der Spektren an, die entsteht, wenn man versucht auf die andere Seite hin zu optimieren.

diese Zunahme kann an den verschlechterten Oberflächeneigenschaften der Probe nach dem Beladen liegen. Das Schalten einzelner Domänen in der β - γ -Mischphase führt zu einem Aufreißen der ursprünglich glatten Oberfläche des YH_x -Films sowie des Pd [106, 160, 161]. Die optischen Eigenschaften im nahen UV-Bereich reagieren aufgrund der Wellenlänge des Lichts empfindlicher auf solche Effekte, als diejenigen im sichtbaren oder im IR-Bereich. Dies kann dazu beitragen,

daß sich das gemessene Signal z.B. oberhalb Energien von 3,5 eV verschlechtert. Dennoch wurde auch hier versucht eine Anpassung der dielektrischen Funktion an die Reflexionsdaten zu erzielen. Dabei ergeben sich für die beiden verschiedenen Reflexionsrichtungen durchaus unterschiedliche Resultate. Zunächst wurde versucht, eine bestmögliche Kurve durch die Reflexionsdaten zu legen, die von der Substratseite her gemessen wurden (s. die durchgezogene Linie in Abb. 4.38, oben). Vergleicht man die so erhaltene dielektrische Funktion mit den Reflexionswerten, die von der Pd-Seite her gemessen wurden, so liegt diese Kurve allerdings ein wenig oberhalb dieser Meßdaten (s. die durchgezogene Linie in Abb. 4.38, unten). Der Versuch, die Anpassung an die von der Pd-Seite gemessenen Daten zu verbessern (s. die gestrichelte Linie in Abb. 4.38, unten), führt allerdings zu einer Verschlechterung der Anpassung an die Daten, die von der Substratseite her gemessen wurden (s. die gestrichelte Linie in Abb. 4.38, oben). Eine Möglichkeit für diese Diskrepanz, kann durch die Oberflächeneigenschaften der Pd-Schicht begründet sein. Durch die Zerstörung der glatten Oberfläche beim Aufreißen des YH_x -Films erhöht sich auch die Streuung des Lichts an der Pd-Schicht, was sich in einer Abnahme des Reflexionsvermögens bei der Messung von der Pd-Seite äußert. Dieser Effekt vergrößert sich mit wachsender Energie des eingestrahlt Lichts. Genau dieses Verhalten ist in Abb. 4.38 (unten) zu beobachten: Oberhalb von 3 eV liegen die gemessenen Reflexionsdaten deutlich unter denen, die aus der Messung von der CaF_2 -Seite berechnet wurden. Mißt man das Reflexionsvermögen von der CaF_2 -Seite, ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt, da oberhalb von 3 eV die Absorption des YH_3 zunimmt und somit Reflexionsanteile von der YH_3 -Pd-Grenzschicht eine geringere Rolle im Spektrum spielen sollten. Daß die Ausdehnung des YH_x -Films beim Hydrieren einen Einfluß bzgl. des Reflexionsvermögens auf das CaF_2 -Substrat hat, ist unwahrscheinlich und bisher nicht beobachtet worden. Zusätzlich kann auch der Einfluß des Hydrierens des Pd einen weiteren Beitrag zur Veränderung des Reflexionsvermögens bei der Messung von der Pd-Seite liefern (vgl. Kapitel 4.4.4). Für die weitere Diskussion wurden daher die Daten, die von der CaF_2 -Seite gemessen wurden, verwendet. Bei diesen sollten sich gerade bei höheren Energien, aufgrund der zunehmenden Absorption des YH_3 , Pd-Anteile weniger stark bemerkbar machen. In Abb. 4.39 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion im Vergleich mit Literaturwerten dargestellt [37, 64, 66, 150].

Die Daten von A. T. M. VAN GOGH [37] und M. W. LEE *et al.* [150] sind aus Ellipsometrie- und Transmissionsmessungen experimentell bestimmt, während die Daten von P. VAN GELDEREN *et al.* [66] und T. MIYAKE *et al.* [64] aus Bandstrukturechnungen ermittelt wurden. Die Zunahme des Fehlers in der dielektrischen Funktion berücksichtigt zum einen das schlechter werdende Signal-Rauschverhältnis als auch die oben beschriebenen Abweichungen in der Anpassung. Man erkennt deutliche Strukturen in der dielektrischen Funktion oberhalb von 2,5 eV. Unterhalb 2,5 eV zeigt der Realteil kaum Dispersion und nimmt einen Wert von $\epsilon_1 = 7,55 \pm 0,55$ ($n \approx 2,8$) an. Dieser Spektralbereich liegt innerhalb der optischen Bandlücke des $\text{YH}_{3-\delta}$. A. T. M. VAN GOGH *et al.* geben für diese einen Wert von $E_g = 2,63$ eV an [37, 70], M. W. LEE *et al.* einen Wert von $E_g = 2,66$ eV [71]. ϵ_2 verschwindet zwischen 1,5 und 2,5 eV nicht völlig, sondern nimmt einen Wert von $\epsilon_2 = 0,48 \pm 0,15$ an. Dieses Ergebnis findet sich auch in den Ellipsometrie- und Transmissionsdaten von A. T. M. VAN GOGH und M. W. LEE *et al.* wieder (s. Abb. 4.39, unten). Hier finden möglicherweise noch indirekte Übergänge statt, die sich allerdings mit der hier benutzten Apparatur nicht auflösen lassen. Oberhalb von 2,5 eV tauchen starke Strukturen in der dielektrischen Funktion auf. Dabei scheint es sich um mehrere Übergänge zu handeln, was insbesondere an dem Verlauf von ϵ_1 oberhalb 4,0 eV deutlich wird. Gäbe es keine Überlagerung von Übergängen, sollte die Struktur bei 3,5 eV im wesentlichen dem Verhalten eines Lorentz-oszillators folgen. Stattdessen verflacht die ϵ_1 -Kurve, was ein deutliches Anzeichen für höher als 5 eV liegende Übergänge ist. Der Versuch einer Auswertung bzgl. der Bandlücke und der Art des Übergangs, d.h. direkt oder indirekt, sowie erlaubt oder verboten, durchzuführen, liefert

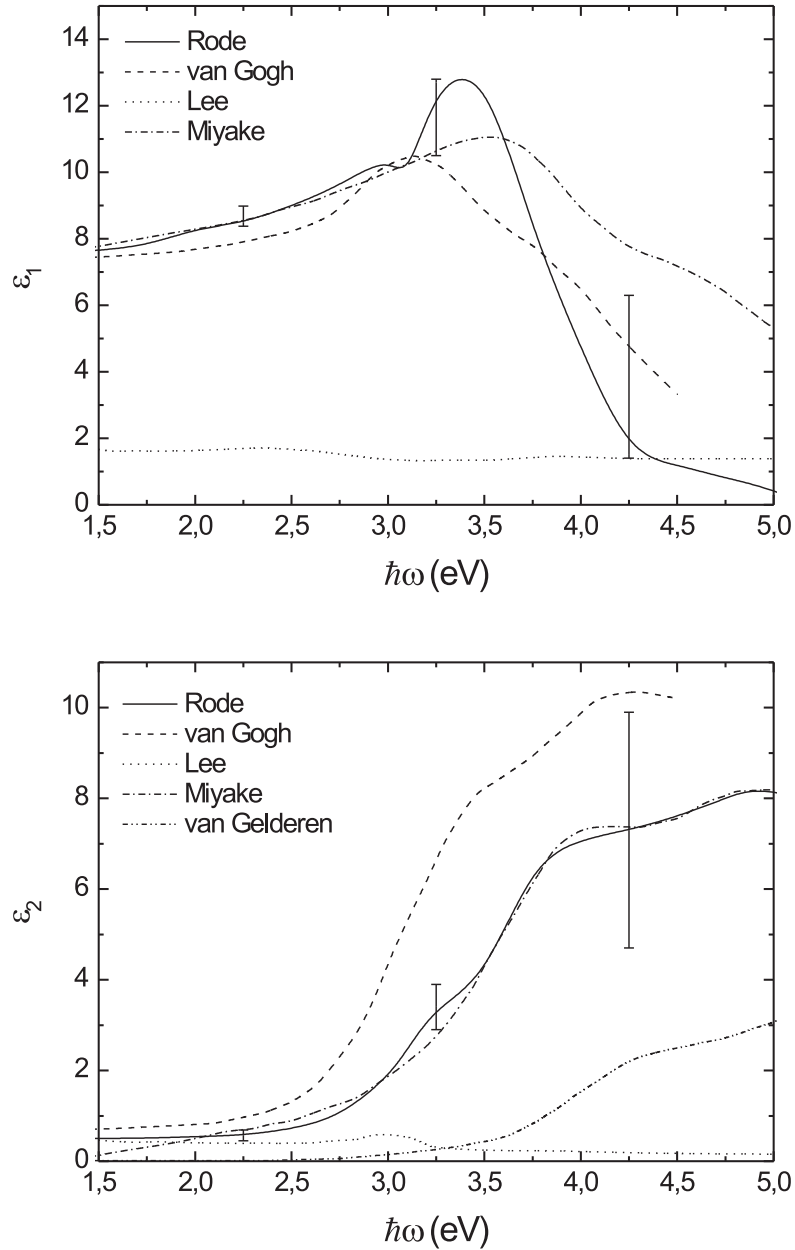


Abbildung 4.39: Die mit Hilfe des Vielschichtmodells ermittelte dielektrische Funktion von $\text{YH}_{3-\delta}$ für den nahen IR- bis nahen UV-Bereich im Vergleich mit Literaturdaten.

mit den hier vorliegenden Daten kein eindeutiges Ergebnis. Der Hauptfehler dieser Analyse ist in dem zunehmenden Fehlerbalken für die Meßdaten mit größer werdender Photonen-Energie, sowie der Unsicherheit in der Kenntnis der dielektrischen Funktion des bedeckenden Pd-Films zu begründen. Hier sind sicherlich noch weitere Experimente an Filmen ohne Pd-Deckschicht und zu höheren Energien notwendig, die diese Frage eindeutig klären können. Vergleicht man

die Meßdaten mit den Literaturwerten der anderen Experimente, so findet sich tendenziell eine gute Übereinstimmung mit den Ellipsometriedaten von A. T. M. VAN GOGH *et al.*. Unterhalb 3,0 eV sind Verlauf und Absolutwerte der dielektrischen Funktion nahezu gleich. Oberhalb 3,0 eV sind die Werte für ϵ_1 etwas größer und die Werte für ϵ_2 etwas kleiner als die von A. T. M. VAN GOGH. Da die isolierende γ -Phase sich über einen Bereich von $2,7 \leq x < 3,0$ erstreckt, kann sich x zwischen den hier gemessenen Proben und denen von A. T. M. VAN GOGH unterscheiden. Daher ist es möglich, daß die hier gemessene Probe eine leicht höheres x besitzt als die von A. T. M. VAN GOGH. Dadurch sollte sich die Transmission erhöhen und die Absorption und somit auch ϵ_2 verkleinern. Die Werte von M. W. LEE *et al.* weichen im Absolutwert wie im Verlauf vollkommen ab. Dabei ist zu beachten, daß M. W. LEE *et al.* die Y-Schichten bei einem wesentlich schlechteren Basisdruck von 6×10^{-7} mbar hergestellt haben [71], so daß hier Oxidationsprozesse einen wesentlichen Einfluß auf die Spektren haben können. Dieser Eindruck wird verstärkt durch die Tatsache, daß hier nur eine schwache Struktur im ϵ_2 bei 3,0 eV auftaucht, die der Bandlücke zugeordnet wird und danach ϵ_2 wieder nahezu verschwindet. ϵ_1 erweist sich über den ganzen Spektralbereich als relativ dispersionslos. Y_2O_3 zeigt ganz ähnliche Eigenschaften. Aufgrund der größeren Bandlücke des Y_2O_3 tauchen dort Strukturen erst oberhalb von 5,5 eV auf.

Beim Vergleich mit den theoretisch ermittelten Daten ist die dielektrische Funktion nur von T. MIYAKE *et al.* vollständig publiziert [64]. P. VAN GELDEREN *et al.* geben nur den Imaginärteil von ϵ_{xx} und ϵ_{zz} an [66]. Dieser folgt direkt aus der Bandstruktur und den auftretenden Übergängen. ϵ_2 wurde bzgl. der Meßdaten mit ϵ_{xx} gleichgesetzt. Eine Umrechnung in ϵ_1 mittels der KKR ist nicht ohne weiteres möglich, da der Verlauf bei höheren Photonen-Energien nicht publiziert ist. Somit bleibt der Anteil höherliegender Übergänge in ϵ_1 unbestimmt. Auffällig ist die gute Übereinstimmung der Meßdaten mit der Theorie von T. MIYAKE *et al.* im ϵ_2 . Auch ϵ_1 weicht erst oberhalb von 3,2 eV stärker voneinander ab. Dabei ist zu beachten, daß T. MIYAKE *et al.* von einer fcc-Struktur des YH_3 anstelle der hexagonalen ausgehen. Die Absolutwerte P. VAN GELDERENS *et al.* liegen deutlich tiefer für ϵ_2 als die gemessenen Daten. Ebenso verschwindet unterhalb 2,5 eV ϵ_2 vollständig.

4.4.6 Bestimmung der Phononenenergien

Die Bestimmung der Energien der Phononenübergänge kann durch eine Anpassung an die dielektrische Funktion mit Hilfe des Drude-Lorentz-Modells erfolgen. Eine direkte Bestimmung aus den Reflexionsdaten ist schwierig, da, wie in den letzten Abschnitten diskutiert, der Einfluß der im Vielschichtmodell zu berücksichtigenden Pd-Schicht nicht eindeutig geklärt ist. Die Messung der Transmission erlaubt durch ein spezielles Meßverfahren, ein Umgehen des Vielschichtmodells. Dies soll im folgenden dargestellt werden.

Um das Rechenverfahren des Vielschichtmodells zu umgehen und somit den Fehler durch die Ungenauigkeit der Kenntnis der einzelnen Materialschichten der Probe zu minimieren, wird hier der Weg über Transmissionsmessungen gegangen. Aus der Transmission läßt sich der Absorptionskoeffizient bestimmen, der wiederum mehr das lokale energetische Verhalten der optischen Übergänge widerspiegelt (wohingegen der Brechungsindex eher das globale energetische Verhalten wiedergibt, da in ihn die Übergänge höherer Photonen-Energie miteingehen). M. W. LEE *et al.* haben ebenfalls die Phononenübergänge aus Transmissionsmessungen bestimmt [71]. Um den Einfluß des Substrats und der bedeckenden Pd-Schicht herauszurechnen, haben sie die Messungen der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Vielschichtsysteme durch die Messung einer Pd-GaAs-Probe dividiert. Da die Größen der Strukturen von Probe zu Probe allerdings variieren können, weil z.B. die Substrate Unterschiede aufweisen oder es zu leicht veränderten Wachstumsbedingungen der Schichten gekommen

ist, kann es durchaus sein, dass diese Strukturen sich durch eine Division nicht vollständig herausrechnen lassen. Ebenso wird das Reflexionsverhalten an der Grenzschicht Pd- YH_3 ein anderes sein als das an der Grenzschicht Pd-GaAs. Um diese Fehler möglichst klein zu halten wurden nicht verschiedene Proben hergestellt, sondern zwei Y-Schichten verschiedener Dicke auf ein und das selbe Substrat (Si) gewachsen (s. Abb. 3.7 c)). Zur Bestimmung der optischen Konstanten wird die Transmission von beiden Schichten gemessen. Die Anteile des Pd und des Substrats im Spektrum sollten sich nun bei Division beider Spektren im wesentlichen eliminieren. Ebenso sollte sich das mögliche unterschiedliche Verhalten an den Grenzschichten zwischen zwei unterschiedlichen Materialien minimieren. Die nominellen Y-Schichtdicken betrugen $d_1=120$ und $d_2=200$ nm. Als Substrat wurde Si gewählt und die Pd-Schichtdicke betrug 20 nm. Die resultierende Transmission $T(\bar{\nu})$ des $\text{YH}_{3-\delta}$ allein ergibt sich dann aus dem Quotienten der Einzelintensitäten der Transmission, d.h. $T(\bar{\nu}) = I_{d_2}/I_{d_1}$, wenn I_{d_1} die Transmission durch die 120 nm dicke Schicht und I_{d_2} die Transmission durch die 200 nm dicke Schicht ist. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 4.40 dargestellt.

Der absorptive Teil der dielektrischen Funktion lässt sich mit Hilfe des Lambertschen Gesetzes ermitteln: $T(\bar{\nu}) = \exp(-4\pi k \bar{\nu} d_{eff})$, wobei d_{eff} die effektive Schichtdicke ist. Diese folgt aus der Differenz der beiden Einzelschichtdicken, wobei noch die zusätzliche Gitterausdehnung vom Y zum $\text{YH}_{3-\delta}$ in c-Richtung mit 15,9% mit eingerechnet werden muß [60]. Insgesamt erhält man so eine effektive Schichtdicke von $d_{eff} = 92$ nm. Aus dem absorptiven Teil k der dielektrischen Funktion kann mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation 2.14 der dispersive Teil bestimmt werden. Dies ist möglich, da der absorptive Teil nahezu 0 ist bzw. als Folge der dispersive Teil im Bereich zwischen Phononen- und Interbandabsorption konstant ist. Wie aus den Messungen im sichtbaren

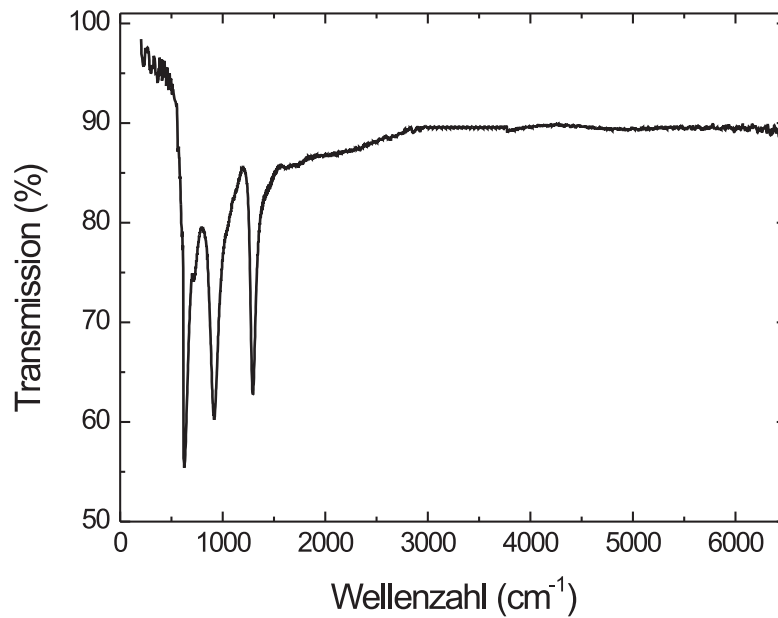


Abbildung 4.40: Resultierendes Transmissionsspektrum einer dünnen $\text{YH}_{3-\delta}$ -Schicht. Das Spektrum wurde aus dem Quotienten zweier Transmissionsspektren einer 120 nm und 200 nm dicken Schicht bestimmt.

Spektralbereich ermittelt wurde, beträgt $n_{opt} = 2,8$. Die dielektrische Funktion im IR-Bereich ist in Abb. 4.41 dargestellt.

Die dielektrische Funktion läßt sich durch die Addition eines Drudeterms gemäß Gleichung 2.24 und mehreren Lorentzoszillatoren gemäß Gleichung 2.20 anpassen. Die beste Anpassung läßt sich mit fünf Lorentzoszillatoren erzielen:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{opt} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} + \sum_{j=1}^5 \frac{f_j}{\omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}, \quad (4.5)$$

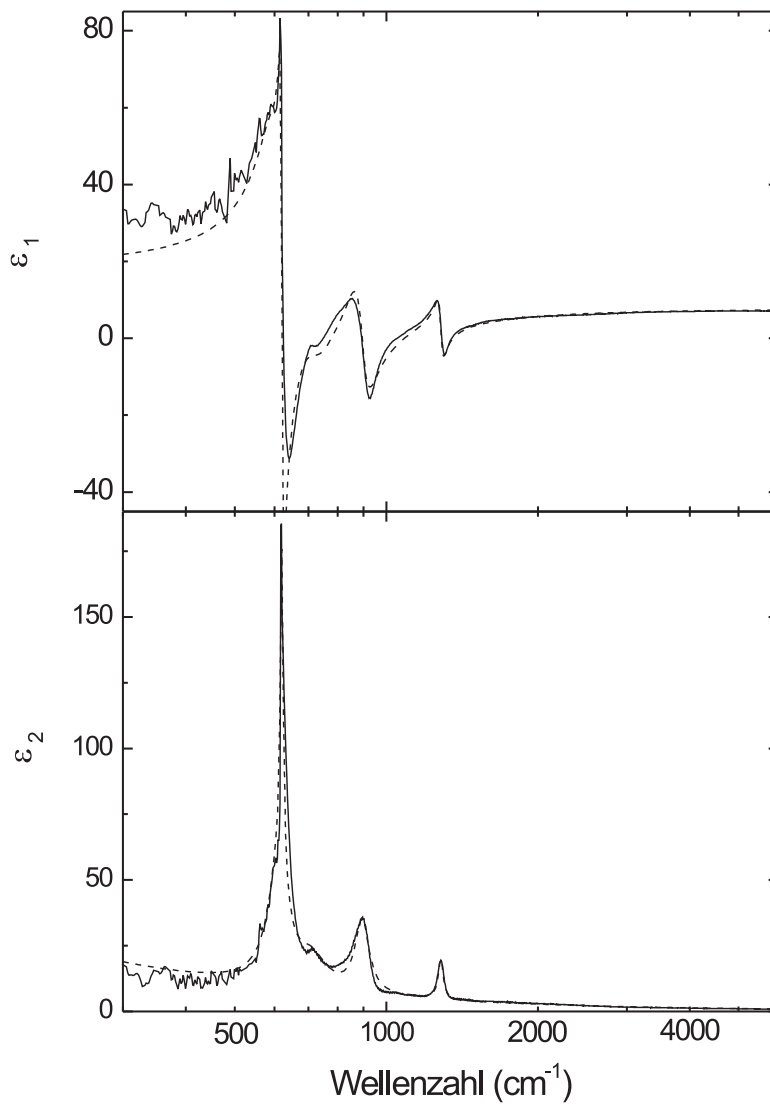


Abbildung 4.41: Dielektrische Funktion von $\text{YH}_{3-\delta}$ im nahen und mittleren Infrarot. Das angepaßte Spektrum ist gestrichelt dargestellt.

Nr.	$\bar{\nu}_{TO}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{LO}$ (cm^{-1})	E_{TO} (meV)	f (meV^2)	γ (meV)
1	609	695	75,5	218,3	92,5
2	620	770	76,9	106,4	36,9
3	713	831	88,4	121,5	123,0
4	896	1093	111,1	212,0	92,5
5	1282	1353	159,0	87,2	66,1

Tabelle 4.9: Die angepaßten Werte für die fünf Lorentzoszillatoren aus den Transmissionsmessungen und die sich daraus ergebenden Wellenzahlen der LO-Moden.

mit $\omega = 2\pi\bar{\nu}c$. Für die Plasmafrequenz ergibt sich ein Wert von $\omega_p = 1,634 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (1,07 eV) und für die Relaxationszeit von $\tau = 3,81 \times 10^{-16} \text{ s}$ (14,5 meV). Umgerechnet folgt daraus ein spezifischer Gleichstromwiderstand nach $\rho_0 = 4\pi/\omega_p^2\tau$ mit $\rho_0 = 11 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Leitfähigkeitsmessungen zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit diesem Wert [151]. Separiert man die Oszillatoren voneinander, so können aus dem Verlauf von ϵ_1 die Wellenzahlen der LO-Moden bestimmt werden [78, 84]. Die Anpaßparameter für die Oszillatoren und die Wellenzahlen der LO-Moden sind in Tabelle 4.9 dargestellt.

Aus Infrarotmessungen an Pulverproben konnten drei TO-Moden-Übergänge bei den Wellenzahlen 620, 896 und 1282 cm^{-1} ermittelt werden [152]. Diese sind dort allerdings um ca. 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist nicht ungewöhnlich, da z.B. Verformungen (*strain*) durch das Substrat zu Abweichungen zwischen epitaktischen Film- und Volumenwerten führen können. Beim Wachstum auf CaF_2 konnte z.B. eine Stauchung (*compressive strain*) von -2,4 % ermittelt werden [102]. Als Ursache wird die Reaktion der Fluor-Atome des CaF_2 mit dem Y angegeben. In den ersten Monolagen wird der Gitterparameter stark reduziert, da das Y ein Elektron an das Fluor abgegeben hat und positives Y kleiner ist als neutrales Y. Die folgenden Monolagen werden durch das Fluor immer weniger beeinflusst und der Gitterparameter wird größer. Inwieweit irgendwelche Verspannungen beim hier untersuchten Si-Substrat eine Rolle spielen, ist unklar. Das Y wächst zwar nicht epitaktisch auf, zeigt aber eine gewisse Texturierung. Desweiteren kommt es darauf an, wie der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Film beim Hydrieren auf dem Substrat relaxiert. Diese Veränderungen in der Gitterstruktur können sich dann in Verschiebungen der Phononenwellenzahlen oder gar in einer ganz neuen Symmetrie äußern.

Bei Transmissionsmessungen von Filmen auf Substraten können natürlich auch Strukturen des Substrats in den Spektren auftauchen. Speziell bei Filmen auf Si-Substraten könnten die Strukturen 1 und 2 mit der Struktur der Si-Schwingung bei 618 cm^{-1} verwechselt werden (s. Abb. 4.32). Ähnliches gilt für die Struktur 4, da Si auch hier Strukturen im Spektrum aufweist. Der Vergleich mit den Transmissionsmessungen auf GaAs-Substraten und den Reflexionsmessungen auf CaF_2 - und BaF_2 -Substraten ermöglicht es aber, diesen Fehler zu eliminieren.

Eine Überprüfungsmethode für die Richtigkeit der Anpassung kann durch die Umrechnung der Spektren in die Leitfähigkeit und den Energieverlust erfolgen. Die TO-Frequenzen können im Fall geringer Dämpfung mit den Maxima der frequenzabhängigen Leitfähigkeit $\sigma(\bar{\nu}) = 1/2c\bar{\nu}\epsilon_2$ und die LO-Frequenzen mit den Maxima der Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}) = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ identifiziert werden. Die aus Abb. 4.42 ermittelten Maxima stimmen dabei mit den angepaßten Frequenzen sehr gut überein.

Eine zweite und selbst-konsistente Überprüfungsmethode der aus der Anpassung ermittelten Phononen-Frequenzen ist mit Hilfe der generalisierten Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung möglich (s. Gleichung 2.33). Ist der Anteil der freien Ladungsträger zur dielektrischen Funktion gering,

so sollten sich die beiden dielektrischen Konstanten ϵ_0 und ϵ_{opt} nur aus den sie umschließenden Anteilen der Phononenabsorption zusammensetzen. Dabei ergibt sich durch Einsetzen der Wellenzahlen aus Tabelle 4.9 in die linke Seite von Gleichung 2.33 ein Wert von $4,5 \pm 0,2$ und durch Einsetzen von ϵ_0 und ϵ_{opt} in die rechte Seite von Gleichung 2.33 ein Wert von $4,2 \pm 0,3$. Im Rahmen des Fehlers stimmen die Werte also recht gut überein.

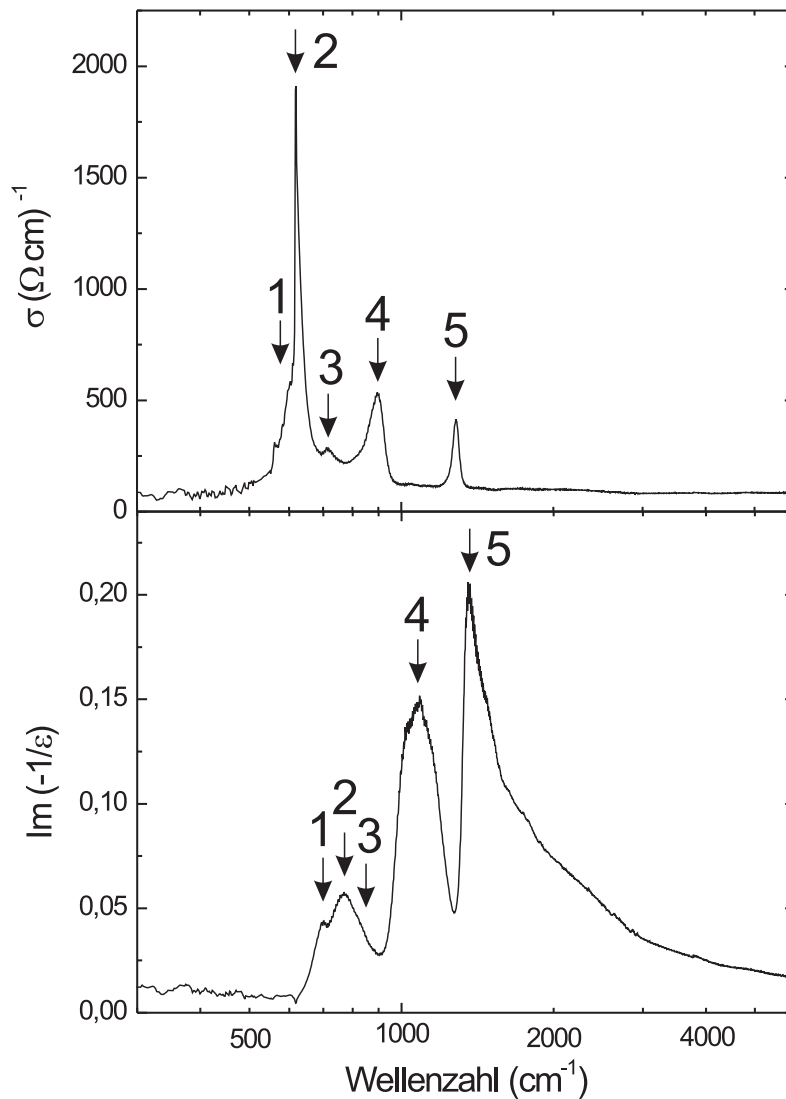


Abbildung 4.42: Frequenzabhängige Leitfähigkeit (oben) und Energieverlustfunktion (unten). Die Wellenzahlen der TO-Phononen entsprechen den Maxima in der Leitfähigkeit, die Wellenzahlen der LO-Phononen denen im Energieverlust. Die Zahlen geben den zugehörigen Oszillator an.

4.4.7 Der Isotopeneffekt

Wie bei Ramanstreuexperimenten [43] ist der Isotopeneffekt beim $\text{YH}_{3-\delta}$ eine gute Möglichkeit, um bei einer Gitterschwingung festzustellen, ob H beteiligt ist oder nicht. Da die Masse von Deuterium (D) doppelt so groß ist wie die von H, verändert sich die Frequenz der Gitterschwingung im Zentrum der Brillouinzone $\omega = \sqrt{f/2m}$ um ca. den Faktor $1/\sqrt{2}$. Der Austausch der Isotope soll beim Beladen aus der Gasphase vollständig stattfinden [48]. Bei der folgenden Untersuchung ist ein 200 nm dicker Y-Film auf einem CaF_2 -Substrat und mit einer 15 nm dicken Pd-Schicht einer D_2 -Atmosphäre ausgesetzt worden. Die Reinheit des D_2 betrug 99,7 %. Zum Vergleich wurde eine Probe mit gleichen Herstellungsparametern einer H_2 -Atmosphäre bei gleichem Druck ausgesetzt. Im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich zeigten beide Proben keinen ausgeprägten Unterschied in ihrer Transmission und Reflexion. Dies bestätigt die Messungen von A. T. M VAN GOGH *et al.*, die nur eine 35 meV größere Bandlücke für $\text{YD}_{3-\delta}$ als für $\text{YH}_{3-\delta}$ angeben [162]. Auch im IR-Bereich oberhalb 200 meV (ca. 1600 cm^{-1}) zeigen sich keine Unterschiede im spektralen Verlauf der Reflexion. Unterhalb 1600 cm^{-1} kommt es allerdings zu deutlichen Änderungen. Abb. 4.43 (oben) zeigt die gemessenen Reflexionsspektren der hydrierten sowie der deuterierten Y-Schicht im Vergleich.

Man sieht, daß sich die den Phononen zugeordneten Strukturen bzgl. ihrer Wellenzahlen verschoben haben. Mit 1-5 sind die aus der Linienformanalyse ermittelten Gitterschwingungen nummeriert. Alle fünf Linien zeigen den Isotopeneffekt. Damit bestätigen die Linien 2, 4 und 5 das schon beobachtete Verhalten der Pulverproben [152]. Zusätzlich sind in den Spektren drei weitere Strukturen zu erkennen (mit A-C gekennzeichnet). Diese sind sehr schwach ausgeprägt, zeigen aber ebenfalls eine Verschiebung um ca. den Faktor $1/\sqrt{2}$. Da sie aber nicht bei allen $\text{YH}_{3-\delta}$ -Proben auftreten, bleibt ihr Ursprung unklar. Eine mögliche Erklärung wären z.B. H-Schwingungen, die durch H-Atome entstehen, die an Fremdatome gekoppelt sind. Dieses sogenannte *Trappen* von H durch substituierte oder auf Zwischengitterplätzen sitzende Verunreinigungen ist ein bei Metallen bekanntes Phänomen [153]. Eine andere Ursache können auch Verspannungen sein, die beim Wachstum der Y-Schicht auf dem Substrat entstanden sind. Die genauen Wellenzahlen der Verschiebung der Maxima in der Reflexion zusammen mit den errechneten Werten sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Nr.	$\text{YH}_{3-\delta} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{YD}_{3-\delta} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{YH}_{3-\delta} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1	611	439	432
2	628	451	444
3	719	519	508
4	918	652	649
5	1298	928	918
A	777	582	549
B	1110	768	784
C	1196	838	845

Tabelle 4.10: Die gemessenen und errechneten Werte der Lage der Reflexionsmaxima der Strukturen beim Isotopeneffekt.

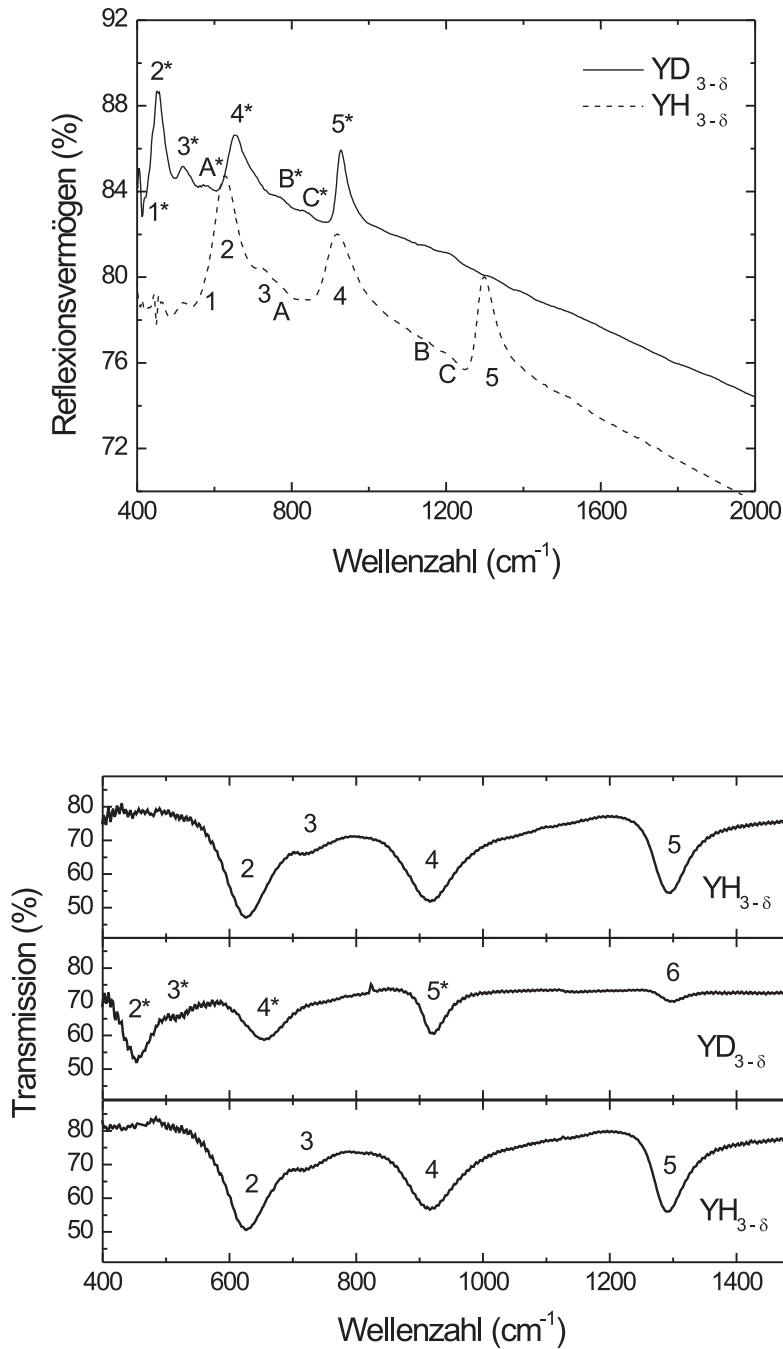


Abbildung 4.43: Isotopeneffekt in den Reflexions- (oben) und Transmissionspektren (unten). Die Phononenenergien verschieben sich um den Faktor $1/\sqrt{2}$. Die Proben wurden mit $d_{Pd} = 20$ nm abgedeckt. Die Y-Schicht ist bei der Reflexionsmessung $d_Y = 200$ nm dick. Für die Transmissionsmessungen wurden $d_Y = 120$ und 200 nm dicke Schichten verwendet. Die hier gezeigten Spektren ergeben sich aus dem Quotienten der beiden Messungen. Für die Reflexionsmessung wurde als Substrat CaF_2 und für die Transmission Si verwendet.

Abb. 4.43 (unten) zeigt den Isotopeneffekt in Transmission gemessen. Dazu wurden wiederum eine 120 und 200 nm dicke Y-Schicht, bedeckt mit 20 nm Pd, auf ein und demselben Si-Substrat zunächst zum $\text{YH}_{3-\delta}$ beladen. Die Transmission wurde wieder aus dem Quotienten den jeweiligen Einzel-Transmissionen beider Schichten bestimmt. Dies ist im oberen Spektrum dargestellt. Danach wurde die Probe zum YH_2 entladen und schließlich einer D_2 -Atmosphäre ausgesetzt. Auch hier wurde wieder der Quotient aus den Einzel-Transmissionen bestimmt (mittleres Spektrum in Abb. 4.43, unten). Schließlich wurde die Probe erneut zum YH_2 entladen und wieder einer H_2 -Atmosphäre ausgesetzt. Der Quotient der beiden Transmissionsmessungen findet sich im unteren Spektrum von Abb. 4.43 (unten). Anders als in der Reflexion lassen sich hier nur vier Strukturen auflösen. Da die Strukturen aber prinzipiell recht breit sind, ist anzunehmen, daß unter den vier zu sehenden Strukturen noch weitere verborgen liegen. Auch hier kann allen Strukturen eine Verschiebung um ca. den Faktor $1/\sqrt{2}$ zu kleineren Wellenzahlen zugeordnet werden, wenn die Probe mit D_2 beladen wird. Die gemessenen und erwarteten Werte sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

Dabei ist zu beachten, daß aufgrund der Breite der Strukturen nicht ganz klar zu trennen ist, ob nicht möglicherweise Anteile von Struktur 2 mit unter 4^* oder von 4 unter 5^* liegen. Da aber bei $\text{YH}_{3-\delta}$ -Beladung das Minimum von Struktur 2 bei 627 cm^{-1} liegt, während die auf den ersten Blick ähnliche Struktur im Fall der $\text{YD}_{3-\delta}$ -Beladung von Struktur 4^* sich bei 655 cm^{-1} befindet, kann wohl dennoch davon ausgegangen werden, daß Teile von Struktur 4 nach 4^* verschoben sind. Auffällig ist Struktur 6 bei 1301 cm^{-1} bei $\text{YD}_{3-\delta}$ -Beladung. Zunächst sieht es so aus, als ob Teile von Struktur 5 sich nicht vollständig verschoben haben bzw. die Probe nicht vollständig ins YH_2 entladen wurde. Diese Struktur läßt sich allerdings auch bei Proben beobachten, die direkt mit D_2 beladen wurden, ohne vorher einer H_2 -Atmosphäre ausgesetzt worden zu sein. Sie taucht nur in Transmissions- nicht aber in Reflexionsmessungen auf. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in Reflexionsspektren Absorptionen nicht so deutlich hervortreten wie in Transmissionsspektren. Prinzipiell wäre es auch möglich, daß die Struktur von einem Zwei-Phononen-Prozess stammt, deren Ein-Phonon-Prozess die Struktur 4 verursacht ($2\bar{\nu} = 2 \times 655 \text{ cm}^{-1}$). Dabei bleibt aber unklar, warum sie nur beim $\text{YD}_{3-\delta}$, nicht aber beim $\text{YH}_{3-\delta}$ auftaucht ($2\bar{\nu} = 2 \times 918 \text{ cm}^{-1} = 1836 \text{ cm}^{-1}$). Eine weitere Erklärung könnte auch aus dem Modell der starken Korrelation folgen. Ramanmessungen zeigen bei den gleichen Energien eine Anregung, die sich nicht durch eine Phononenanregung erklären läßt, sondern eher für einen elektronischen Übergang spricht [154]. Eine andere Erklärung für einen elektronischen Übergang in diesem Bereich könnte z.B. die Bindungsenergie der beiden Elektronen am H^- -Atom sein. Es ist aber auch möglich, daß der Übergang 1 aus der $\text{YH}_{2+\delta}$ -Phase (vgl. Kapitel 4.2.2) sich auf diese Position verschiebt. Insofern läßt sich die Ursache dieser Struktur nicht eindeutig beantworten.

Nr.	$\text{YH}_{3-\delta} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{YD}_{3-\delta} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{YH}_{3-\delta} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
2	627	453	443
3	725	515	513
4	918	655	649
5	1294	922	915

Tabelle 4.11: Die gemessenen und errechneten Werte der Transmissionsminima der Strukturen beim Isotopeneffekt.

In den IR-Spektren sind keine Unterschiede zu beobachten, ob die Probe in die YH_2 - bzw. YD_2 -Phase entladen wurde und dann einer H_2 oder D_2 -Atmosphäre ausgesetzt wird, oder ob das Aussetzen der Atmosphäre direkt in der $\text{YH}_{3-\delta}$ - bzw. $\text{YD}_{3-\delta}$ -Phase erfolgt. Unterhalb von $T = 150$ K findet, wie bei kleineren H-Konzentrationen x , kein Austausch zwischen H und D mehr statt.

Das Verhalten der Verschiebung entspricht im wesentlichen dem, was auch in Neutronenstreuungs-Experimenten beobachtet wurde [48]. Alle Strukturen der Phononen unter H- oder D-Beteiligung, soweit dies in den Spektren trennbar ist, zeigen eine Verschiebung um einen Faktor von ca. $1/\sqrt{2}$. H und D tauschen sich demnach auch anhand der IR-Spektren komplett aus. Eine bevorzugte Oktaeder- oder Tetraederplatzbesetzung von H oder D, wie z.B. beim TiH_x bzw. TiD_x , ist nicht zu erkennen. Fände eine solche geordnete Verteilung der Atome statt, so sollten sich H-D-Schwingungen als Linien bemerkbar machen. Aufgrund der unterschiedlichen Massen der beiden Isotope und der somit geänderten Federkonstanten, sollten sich somit neue Strukturen bei Wellenzahlen ergeben, deren Verschiebung deutlich kleiner als um den Faktor $1/\sqrt{2}$ ist. Dies ist nicht der Fall.

4.4.8 Bestimmung des Ladungstransfers

In diesem Abschnitt soll das Bindungsverhalten des Wasserstoffs im $\text{YH}_{3-\delta}$ geklärt werden. Ein Maß für die Ionizität oder Kovalenz der Bindung ist die effektive Szigeti-Ladung. Diese kann aus den optischen Konstanten bestimmt werden.

Sind die Frequenzen der TO- und LO-Moden bekannt, kann mit Hilfe der Gleichung 2.36 die effektive Bornsche Ladung bestimmt werden. Die ursprüngliche Bornsche Ladung bezieht sich dabei nur auf jeweils ein Anion und ein Kation. Die Erweiterung auf mehrere Ionen pro primitiver Einheitszelle erfolgt dann über die Neutralitätsbedingung. Diese ist im Fall $\text{YH}_{3-\delta}$ gegeben durch: $e_Y^* + 3e_H^* = 0$. Durch Umrechnung kann dann die Summe links des Gleichheitszeichens in Gleichung 2.36 durch $e_Y^{*2}/m_Y + e_H^{*2}/(3m_H)$ ersetzt werden. $m_Y = 88,906 \cdot 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{g}$ ist dabei die Masse des Yttriums und $m_H = 1,0079 \cdot 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{g}$ die des Wasserstoffs. N errechnet sich zum einen aus der Zahl der Atome pro Einheitszelle mit $n_{\text{tot}} = n_Y + n_H$, zum anderen aus dem Volumen der Einheitszelle. Die Kristallstruktur des $\text{YH}_{3-\delta}$ und die Zahl der Ladungsträger sind dabei noch umstritten. Alle vorgeschlagenen Strukturen sind aber hexagonal und besitzen 24 Atome pro Einheitszelle [43]. Dabei gilt $n_Y = 6$ und $n_H = 18$. Das Volumen der Einheitszelle ist bei einer hexagonalen Struktur gegeben durch:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c. \quad (4.6)$$

Die Werte der Gitterkonstanten der unterschiedlichen Strukturen variieren dabei nur recht wenig [45]. Hier sind Werte von $a = 6,3441 \text{ \AA}$ und $c = 6,5998 \text{ \AA}$ angenommen worden. Daraus ergibt sich ein Volumen der Einheitszelle $V = 230,039 \text{ \AA}^3$. Die Abweichungen des Volumens im Vergleich zu den anderen vorgeschlagenen Strukturen liegen bei $0,01 \text{ \AA}^3$. Insgesamt läßt sich für Yttrium ein Wert von $e_Y^* = (4,5 \pm 0,5)e$ und für Wasserstoff ein Wert von $e_H^* = (1,5 \pm 0,1)e$ ermitteln.

Gemäß der klassischen Theorie bestimmt sich die Gesamtpolarisation im Kristall aus zwei Einzelpolarisationen. Der eine Anteil wird durch die elektronische Polarisation der Ionen bestimmt. Der andere Anteil entsteht durch ihre Verschiebung aus der Gleichgewichtsposition. Treten jetzt pro abgegebenem Elektron bei ionogener Bindung Abweichungen des Quotienten e^*/e von 1 auf, muß noch ein weiterer Polarisationsanteil umgekehrten Vorzeichens hinzukommen. Dies kann z.B.

durch den Einfluß der nächsten Nachbaratome geschehen, die eine Deformierung der Polarisierung vornehmen. Die Vorstellung der einfachen Additivität der Einzel-Polarisierbarkeiten wie in der klassischen Theorie ist dann nicht mehr haltbar. Dies zeigt auch die folgende Rechnung: Gemäß der klassischen Theorie sollte der Wert der Polarisierbarkeit eines Materials unabhängig vom System sein. Die einzelnen Polarisierbarkeiten α_{\pm} sind über eine Gleichung klassisch miteinander verknüpft, die aus der Clausius-Mosotti-Gleichung folgt [163]:

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4}{3}\pi N(\alpha_{+} + \alpha_{-}), \quad (4.7)$$

wobei in diesem Fall $\epsilon_{\infty} = \epsilon_{opt}$ ist. Die Polarisierbarkeit von H^{-} wurde experimentell am System LiH zu $\alpha_{-} = 1,68 \text{ \AA}^3$ [164] bestimmt, so daß sich nach Auflösen für α_{+} ein Wert von $1,33 \text{ \AA}^3$ ergibt. L. PAULING hat allerdings für gasförmige Y^{3+} -Ionen einen deutlich kleineren theoretischen Wert von $0,55 \text{ \AA}^3$ berechnet [165].

Die notwendige Berücksichtigung der Polarisierungseffekte der einzelnen Atome im Kristall untereinander kann in erster Näherung durch eine Umrechnung in die effektive Szigeti-Ladung geschehen (s. Gleichung 2.40). Die Werte für die Szigeti-Ladung betragen dann $e_{s,Y}^{*} = (1,4 \pm 0,2)e$ bzw. $e_{s,H}^{*} = (0,5 \pm 0,1)e$. Die Szigeti-Ladung ist ein Maß für die Ionizität des Kristalls: Bei einem theoretischen Wert von $3e$ für Y^{3+} wäre die Bindung vollständig ionogen, bei einem Wert von $0e$ vollständig kovalent. In dem Modell der Szigeti-Ladung werden also 1,4 Elektronen vom dreiwertigen Y an die drei Wasserstoffatome abgegeben. Vergleicht man den Wert mit anderen ionogenen Materialien, so ist der Ladungstransfer zwischen Y und H in der Größenordnung von dem des LiH [166]. GaAs hat z.B. auch eine effektive Szigetiladung von $0,52e$ [166], ist aber dreiwertig, so daß Y weitaus stärkere ionogene Anteile in seiner Bindung hat als GaAs . Dies äußert sich auch in der Bandlücke von $\text{YH}_{3-\delta}$, die mit ca. 2,8 eV auch deutlich größer als 1,5 eV bei GaAs ist.

Auf das Auftreten von H^{-} in $\text{YH}_{3-\delta}$ ist bisher durch Ladungstransportmessungen [155] geschlossen worden. Dabei handelt es sich um ein rein qualitatives Ergebnis. Anhand von Messungen mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wurde, durch Bestimmung der Verschiebung der Y-3d-Rumpfstufen, ein wesentlich kleinerer Ladungstransfer von 0,19 für H ermittelt [167]. Die Tatsache, daß XPS nur auf Oberflächeneigenschaften empfindlich reagiert, führte auch zu einer anderen Interpretation. XRD-Messungen konnten auch so erklärt werden, daß H als Proton auftritt [168]. Dieses Modell kann jetzt widerlegt werden, da die Transmissionsmessungen das Volumenmaterial untersuchen und sich nicht auf Oberflächeneigenschaften beschränken.

Polarisationsabhängigkeit

Die Berechnung der Szigeti-Ladung ist streng genommen nur für isotrope Kristalle gültig. Da $\text{YH}_{3-\delta}$ in einer hexagonalen Struktur kristallisiert, erscheint das Berechnen einer isotropen Szigeti-Ladung als etwas zweifelhaft. Zur Untersuchung der Anisotropie wurden Transmissionsmessungen mit polarisiertem Licht sowohl bei senkrechter Inzidenz, als auch bei einem Einfallswinkel von 45° zur Normalen der Probenoberfläche durchgeführt. Prinzipiell wäre hier zwar ein Einfallswinkel von 90° sinnvoller, dies läßt sich aber aufgrund des Probenaufbaus nicht realisieren. Um mögliche Strukturen in den Spektren, die vom Substrat stammen, weitestgehend auszuschließen, wurde das Substratspektrum unter den gleichen Konfigurationen gemessen und dann die Probenspektren durch dieses dividiert. In Abbildung 4.44 sind beispielhaft die resultierenden Spektren einer Probe mit einer 4 nm Pd-Deckschicht, einer 200 nm Y-Schicht, die auf

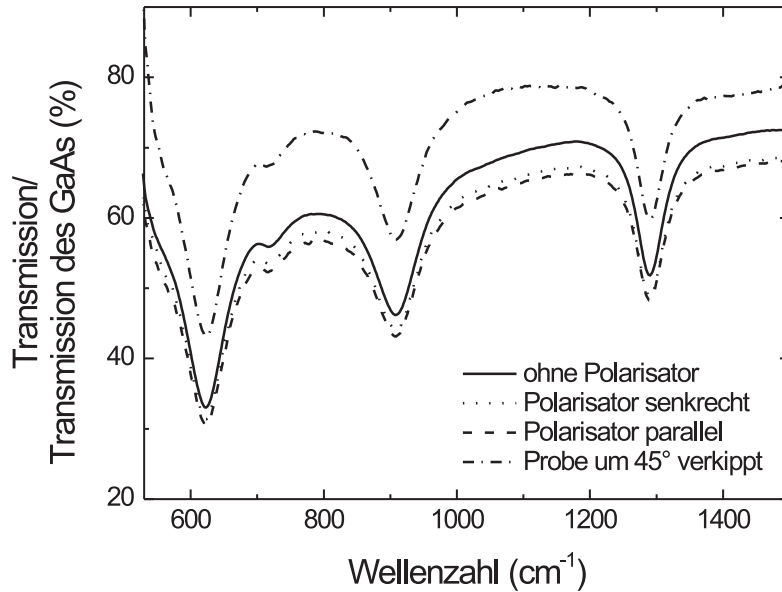


Abbildung 4.44: Spektralbereich der Phononenabsorption bei polarisiertem Licht. Die Spektren sind durch GaAs-Spektren, die bei gleicher Konfiguration gemessen wurden, dividiert. Für die polarisationsabhängigen Messungen unter einem Einfallswinkel von 45° ist nur eine Messung dargestellt, da die Unterschiede wie bei senkrechter Inzidenz im Rahmen des Meßfehlers verschwinden.

ein GaAs-Substrat gewachsen wurde, dargestellt. Das GaAs-Substrat ist bereits herausgerechnet. Da die Spektren noch die optischen Eigenschaften der dünnen Pd-Schicht beinhalten, ist der Absolutwert der Transmission etwas reduziert. Das qualitative Verhalten des $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films wird aber gut wiedergegeben.

Man erkennt deutlich die schon besprochenen Phononenübergänge in den Spektren. Die zugehörigen Phononenenergien unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Meßkonfigurationen nicht von den bisher bestimmten. Dies erkennt man daran, daß die Minima der Strukturen sich nicht verändern. Ein Erscheinen neuer Strukturen oder ein Verschwinden läßt sich ebenfalls nicht erkennen. Eine einfache Abschätzung der Halbwertsbreite und der Intensität mit Lorentzkurven zeigt ebenfalls keine wesentlichen Veränderungen der Strukturen. Dies läßt darauf schließen [84], daß die Anisotropieeffekte bzgl. der Phononen im Infrarot sehr gering sind. Die Bestimmung der Szigeti-Ladung kann dabei als eine Mittelung verstanden werden. Betrachtet man die absolute Lage der Spektren zueinander, so treten Unterschiede im Vergleich zwischen senkrechter Inzidenz und einem Einfallswinkel von 45° auf, während bei senkrechter Inzidenz sich die polarisierten Messungen nicht wesentlich von der unpolarisierten unterscheiden. Letzteres ist konsistent mit der Beobachtung aus RHEED- sowie optischen Messungen im sichtbaren Spektralbereich [37, 70], daß die Proben texturiert sind. In Bezug auf die optischen Konstanten wird hier also nur der senkrechte Anteil von $\tilde{\epsilon}$ gemessen. Gemäß den Fresnelschen Formeln und den daraus resultierenden Transmissionskoeffizienten können bei nicht senkrechter Inzidenz durchaus Unterschiede in den Werten zwischen paralleler und senkrechter Polarisation auftreten [78, 93]. Bei einem Drehwinkel der Probe zum einfallenden Lichtstrahl von 45° wird allerdings kein bemerkenswerter Unterschied

zwischen senkrechter und paralleler Polarisierung festgestellt. Die gleichen Messungen wurden an einer deuterierten Probe durchgeführt. In den Ergebnissen ergibt sich kein Unterschied.

4.4.9 Kristallographie

Abhängig davon, ob es sich um epitaktische oder polykristalline Filme oder Pulverproben handelt, sind in den IR-Spektren keine wesentlichen Unterschiede bzgl. der $\text{YH}_{3-\delta}$ -Kristallstruktur erkennbar. Damit bestätigen sie die Neutronenstreuungs-Experimente [48]. Beim Isotopenaustausch von H mit D ist unter Normalbedingungen ebenfalls kein Wechsel in der Struktur zu erkennen.

Die IR-Spektroskopie ist darüber hinaus eine Methode, die zur Kristallstrukturbestimmung verwendet werden kann. Wie auch bei der Ramanspektroskopie, kann mit Hilfe der Faktor-Gruppen-Analyse (FGA), die maximale Zahl der IR-aktiven Phononen im Γ -Punkt der Brillouinzone bestimmt werden [82] (will man die Bestimmung auf die gesamte Brillouinzone ausdehnen, bedarf es eines speziellen Matrixformalismus [169]). Die Zahl der IR-aktiven Moden für die einfache hcp Struktur $\text{P6}_3\text{mmc}$ beträgt vier [43]. Da in den IR-Spektren aber mindestens fünf Moden erkennbar sind (s. Abb. 4.42), scheidet diese Struktur als Möglichkeit aus. Die übrigen vorgeschlagenen Strukturen können wesentlich mehr Moden besitzen ($\text{P}\bar{3}\text{c}1$: 17, $\text{P6}_3\text{cm}$: 18, P6_3 : 22) [43]. Hier sind allerdings in den IR Spektren deutlich zu wenig Strukturen erkennbar, als daß sich durch einfaches Modenzählen eine dieser Strukturen ausschließen ließe.

Die derzeit aus Raman- [43], Neutronenstreuungs- [38] und NMR-Experimenten [45] favorisierte Kristallstruktur ist die $\text{P6}_3\text{cm}$ -Struktur. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ - und der $\text{P6}_3\text{cm}$ -Struktur besteht darin, daß erstere bzgl. ihrer Symmetrioperationen ein Inversionszentrum besitzt, d. h. zentrosymmetrisch ist, wohingegen letztere aufgrund ihres höheren Symmetriebruchs bzgl. der einfachen hcp-Struktur ($\text{P6}_3\text{mmc}$) kein Inversionszentrum mehr besitzt, d.h. nicht-zentrosymmetrisch ist [25]. Vergleicht man Raman- mit IR-Messungen, so können bei einer nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur die selben Raman- und IR-aktiven Moden in den Spektren auftreten [82]. Bei einer zentrosymmetrischen Struktur ist dies nicht der Fall. $\text{YH}_{3-\delta}$ hat in den Raman- und IR-Spektren zwei gemeinsame Linien bei 609 cm^{-1} und 713 cm^{-1} . Dabei ist allerdings zu beachten, daß beide Strukturen mehr Moden zulassen, als in den Raman- und IR-Spektren zu erkennen sind. Somit ist es auch möglich, daß es sich um unterschiedliche Moden handelt, die nur sehr dicht benachbart angeordnet sind. Insofern ist dies kein endgültiger Beweis für das Vorliegen der $\text{P6}_3\text{cm}$ -Struktur.

Eine direkte Zuordnung der Strukturen in den Spektren an bestimmte Gitterschwingungen ist schwierig und kann nur durch eine gitterdynamische Analyse ermittelt werden. Diese kann z.B. durch die Anpassung an Meßdaten, wie z.B. die Wellenzahlen der Moden, elastische Konstanten etc. erfolgen. Als Anpassparameter gehen die Potentiale der einzelnen Atome ein, wobei sich die Art und Zahl dieser Parameter nach dem verwendeten Modell richtet, z.B. dem Starren-Ionen-Modell (*rigid-ion model*) oder dem Schalenmodell (*shell model*). Im Rahmen eines solchen Verfahrens [170, 171] macht eine Anpassung an die Wellenzahlen der Moden nur dann Sinn, wenn entweder die Wellenzahlen aller Raman- und IR-aktiven Moden aus dem Experiment bekannt sind oder aber sich die bekannten Wellenzahlen bestimmten Moden eindeutig zuordnen lassen [172]. Beides ist hier nicht der Fall. Dieses Problem wird durch die Unkenntnis der genauen Kristallstruktur noch zusätzlich erschwert. Eine andere Vorgehensweise ergibt sich aus der Umrechnung der atomaren Kraftkonstanten, die man aus der Bandstrukturechnung erhält. P. VAN GELDEREN *et al.* haben die Zustandsdichte der Phononen des $\text{YH}_{3-\delta}$ aus ihren Vielteilchenrechnungen für die $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -, $\text{P6}_3\text{cm}$ - und P6_3 -Struktur berechnet [47]. Die $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur erweist sich dabei als

unstabil, da sie Moden mit negativen Wellenzahlen enthält. Alle Strukturen zeigen unterhalb 30 meV ($\approx 240 \text{ cm}^{-1}$) Schwingungen, die in erster Linie den Y-Atomen zugeordnet werden. Die H-Schwingungen liegen abhängig von der Position (T- oder M-Platz, vgl. Kapitel 2.1.2) und der Schwingungsrichtung in Form von bandähnlichen Energiebereichen sehr dicht beieinander. Der Bereich zwischen 45 und 99 meV ($\approx 360 - 800 \text{ cm}^{-1}$) wird den Schwingungen der M-Plätze in *c*-Richtung zugeordnet, wohingegen die Schwingungen in *ab*-Richtung um 160 meV ($\approx 1290 \text{ cm}^{-1}$) liegen. Diese Annahme haben T. J. UDOVIC *et al.* auch aus Neutronenstreuungs-Experimenten geschlossen [173]. Die *ab*-Schwingungen der H-Atome auf den T-Plätzen sind zwischen 76 und 99 meV ($\approx 610 - 800 \text{ cm}^{-1}$) sowie zwischen 110 und 130 meV ($\approx 890 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) angeordnet. Die *c*-Schwingungen der T-Plätze befinden sich zwischen 130 und 160 meV ($\approx 1050 - 1290 \text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich der Theorie mit den IR-Spektren zeigt, daß es sich bei den Moden der Wellenzahlen 609, 620, 713 und 896 cm^{-1} wohl in erster Linie um die *ab*-Schwingungen der H-Atome auf T-Plätzen handelt. Die Mode bei 1282 cm^{-1} läßt sich nicht eindeutig zuordnen, sie kann sowohl eine M-Platz-Schwingung in *ab*- als auch eine T-Platz-Schwingung in *c*-Richtung sein.

4.4.10 Temperaturlaufgelöste Messungen

Ist eine Kristallstruktur nicht-zentrosymmetrisch und liegen ionogene Bindungen zwischen den Atomen vor, so sind dies Bedingungen, die Ferroelektrizität bei einem Material ermöglichen. Ferroelektrische Kristalle weisen eine elektrische Polarisierung auf, ohne daß ein äußeres elektrisches Feld vorhanden sein muß. Im elektrischen Feld beschreibt die Polarisierung abhängig von der elektrischen Feldstärke eine Hysteresekurve ähnlich der Erscheinung des Ferromagnetismus [174]. Tritt dieser Effekt erst bei mechanischer Deformation des Kristalls auf, so nennt man dies Piezoelektrizität. Die Annahme der nicht-zentrosymmetrischen $P6_3cm$ -Struktur für $YH_{3-\delta}$ legt den Verdacht nahe, daß Ferroelektrizität vorhanden sein könnte. Andererseits wäre das Auftreten der Ferroelektrizität auch der Beweis für den Ausschluß der $P3c1$ -Struktur. Bei Kristallen wird der Effekt der Ferroelektrizität mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen untersucht [175, 176]. Bei dünnen Filmen ist diese Meßmethode aufgrund der geringen Schichtdicke der Filme und somit leicht entstehenden Kurzschlüssen nicht so einfach [177].

Eine Alternative können temperaturaufgelöste IR-Messungen der Phononen sein. In erster Linie hängt die temperaturabhängige Verschiebung der Phononenfrequenzen von der thermischen Ausdehnung des Materials ab. Bei dünnen Filmen kann sich auch die thermische Ausdehnung des Films der des Substrats anpassen. Dies ist abhängig von der Haftung des Films auf dem Substrat [178]. Bei Ferroelektrizität verschwindet die Spontanpolarisation oberhalb einer sogenannten ferroelektrischen Curie-Temperatur [174]. Die mit der Polarisierung verbundene Verteilung der Ladungsträger kann zu einer Schwächung (*softening*) der Bindungen führen. Diese Schwächung überlagert sich dem Effekt der thermischen Ausdehnung in entgegengesetzter Weise, was sich in der temperaturabhängigen Verschiebung der Phononenfrequenzen wiederfindet. Es entsteht eine sogenannte *Softmode*.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit sind Reflexionsspektren eines $YH_{3-\delta}$ -Films auf einem CaF_2 -Substrat zwischen $T = 4 \text{ K}$ und 300 K in 20 K -Schritten gemessen worden. Einige dieser Spektren sind in Abb. 4.45 dargestellt. Wie schon in Abb. 4.31 erkennt man eine Verschiebung der Reflexionsmaxima, eine Zunahme in der Intensität sowie eine Verschmälerung in der Linienbreite bei abnehmender Temperatur. Unterhalb von $T = 150 \text{ K}$ tauchen zusätzliche Strukturen auf, die in Abb. 4.45 (unten) mit A und B gekennzeichnet sind. Bei der mit einem * markierten Struktur ist nicht ganz eindeutig, ob sie dem Film zugeordnet werden kann oder eine andere Ursache hat.

Die Spektren sind mit Hilfe des Vielschichtmodells durch das Drude-Lorentzmodell angepaßt worden. Oberhalb von $T = 150$ K wurde die beste Anpassung mit vier Lorentzoszillatoren erzielt. Die Wellenzahlen bei $T = 300$ K entsprechen denen, die in Tabelle 4.9 aufgeführt sind, wobei sich die beiden Strukturen 1 und 2 bei 609 und 620 cm^{-1} nicht trennen lassen. Unterhalb

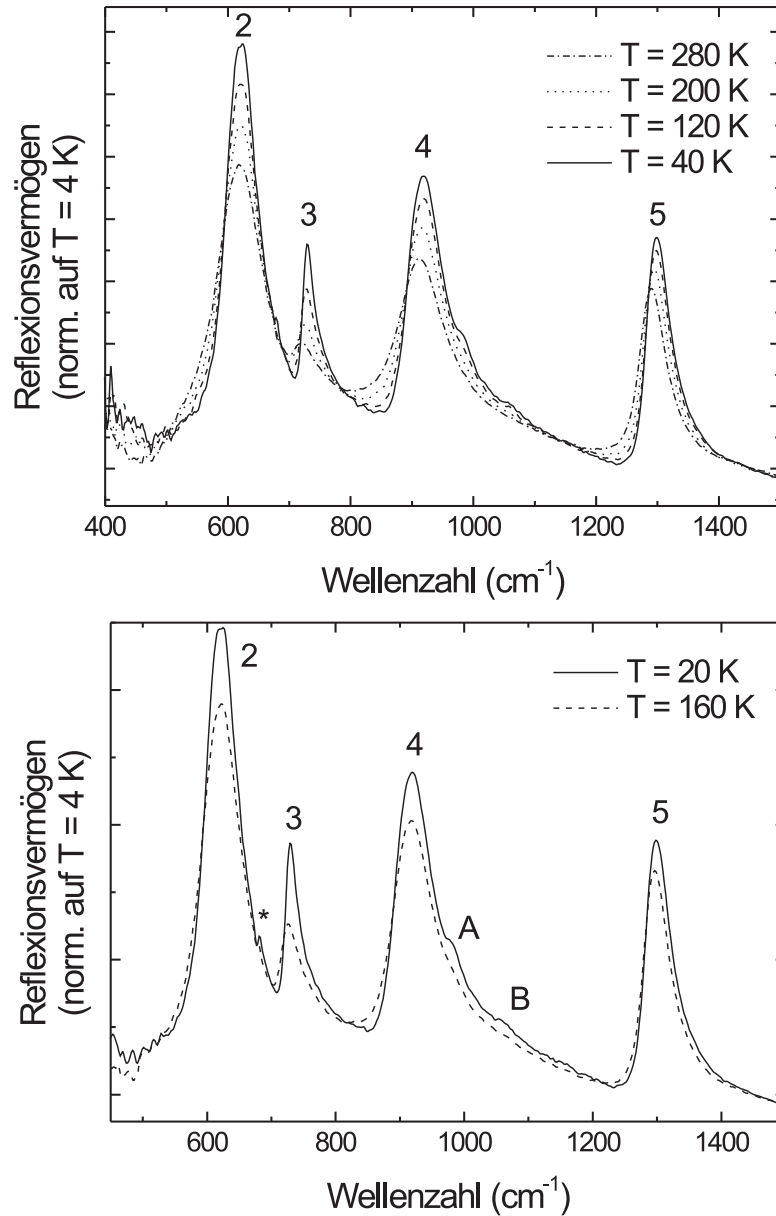


Abbildung 4.45: Reflexionsspektren eines 200 nm dicken $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films, bedeckt mit 7 nm Pd auf einem CaF_2 -Substrat bei verschiedenen Temperaturen. Die Zahlen geben die zugehörigen Oszillatoren an. Die im unteren Bild mit A und B markierten Strukturen verschwinden oberhalb von $T = 150\text{ K}$.

von $T = 100$ K wurden fünf und unterhalb von $T = 80$ K sechs Lorentzoszillatoren verwendet, um die Strukturen A und B zu berücksichtigen. Bei höheren Temperaturen bis 150 K sind diese Strukturen zwar auch schon ansatzweise als Schultern zu erkennen, lassen sich jedoch im Rahmen des Drude-Lorentzmodells nicht vernünftig anpassen. Diese Ungenauigkeit in der Anpassung macht sich dann in diesem Temperaturbereich bei den Strukturen 4 und 5 bemerkbar, wie sich im Folgenden noch zeigen wird. Die Oszillatorstärken bei $T = 300$ K entsprechen im wesentlichen auch denen in Tabelle 4.9, die Dämpfung ist ein wenig kleiner, da die Strukturen hier auch etwas schmaler sind. Die Messungen bei $T = 4$ K und 20 K zeigen keine Unterschiede. Der Ursprung der beiden Strukturen A und B kann nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen kann es sich um weitere H-Schwingungsmoden handeln: Vergleicht man die Wellenzahlen (ca. 975 cm^{-1} und 1053 cm^{-1}) mit der Theorie [47], so liegen die Strukturen im Bereich der *ab*-T-Platz-Schwingungen der H-Atome. Unterhalb von $T = 150$ K sitzen die H-Atome weitestgehend fest auf ihren Zwischengitterplätzen, erst oberhalb von $T = 150$ K setzt die H-Mobilität ein. Durch die Umbesetzung bei verstärkter H-Bewegung verändert sich auch die lokale Umgebung der H-Plätze. Dabei stellt sich eine Mittelung der Strukturen ein, wobei sich die auftauchenden Tieftemperaturstrukturen bei wachsender Temperatur vereinen. Ein ähnliches Verhalten wurde z.B. bei IR-Messungen an OH-Ionen in KTiOPO_4 -Kristallen beobachtet [179]. Andererseits kann es beim Abkühlungsprozeß auch zu Verspannungen zwischen Film und Substrat kommen. Dies kann sich durch neue Strukturen in den Spektren bemerkbar machen. Die Abbildungen 4.46 und 4.47 zeigen die Verschiebung der Übergangsenergien der einzelnen Strukturen, wie sich aus den Anpassungen der Reflexionsspektren ergibt.

Alle Phononen zeigen im wesentlichen eine Abnahme der Resonanz-Wellenzahl mit wachsender Temperatur. Ein Hinweis auf ein ferroelektrisches Verhalten, wie z.B. durch die Existenz einer Softmode, ist in den Spektren lediglich tendenziell bei Struktur A zu erkennen. Allerdings wird dieses Verhalten nur durch die Zunahme der Resonanz-Wellenzahl eines Meßpunkts (bei $T = 80$ K) beobachtet, so daß hier noch Untersuchungen im Rahmen weiterer Arbeiten notwendig sind. Die Verschiebung der Wellenzahl mit der Temperatur ist in erster Linie eine Konsequenz der thermischen Ausdehnung eines Materials, d.h. der Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Durch die Änderung von α verändern sich die Gleichgewichtsposition des Atoms sowie das harmonische Potential, in dem das Atom oszilliert. Gerade bei tiefen Temperaturen kann dieser Effekt sehr stark auftreten, da α sich in erster Näherung wie die spezifische Wärme verhält, und daher gemäß dem T^3 -Gesetz bei kleiner werdender Temperatur gegen Null geht [180]. Neben dieser quasiharmonischen Wellenzahlverschiebung kann es desweiteren zu überlagerten Anharmonizitäten, z.B. durch Mehr-Phononen-Prozesse, kommen. Die Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ kann durch ein Modell aus der Störungstheorie beschrieben werden [181, 182]. Dieses Modell stammt aus der Theorie der Ramanstreuung, kann aber auf IR-Messungen übertragen werden:

$$\Delta\omega_i = \omega_{0i} \left[\exp \left(-3\gamma_i \int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \right) - 1 \right] + A_{1i} \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + \dots \quad (4.8)$$

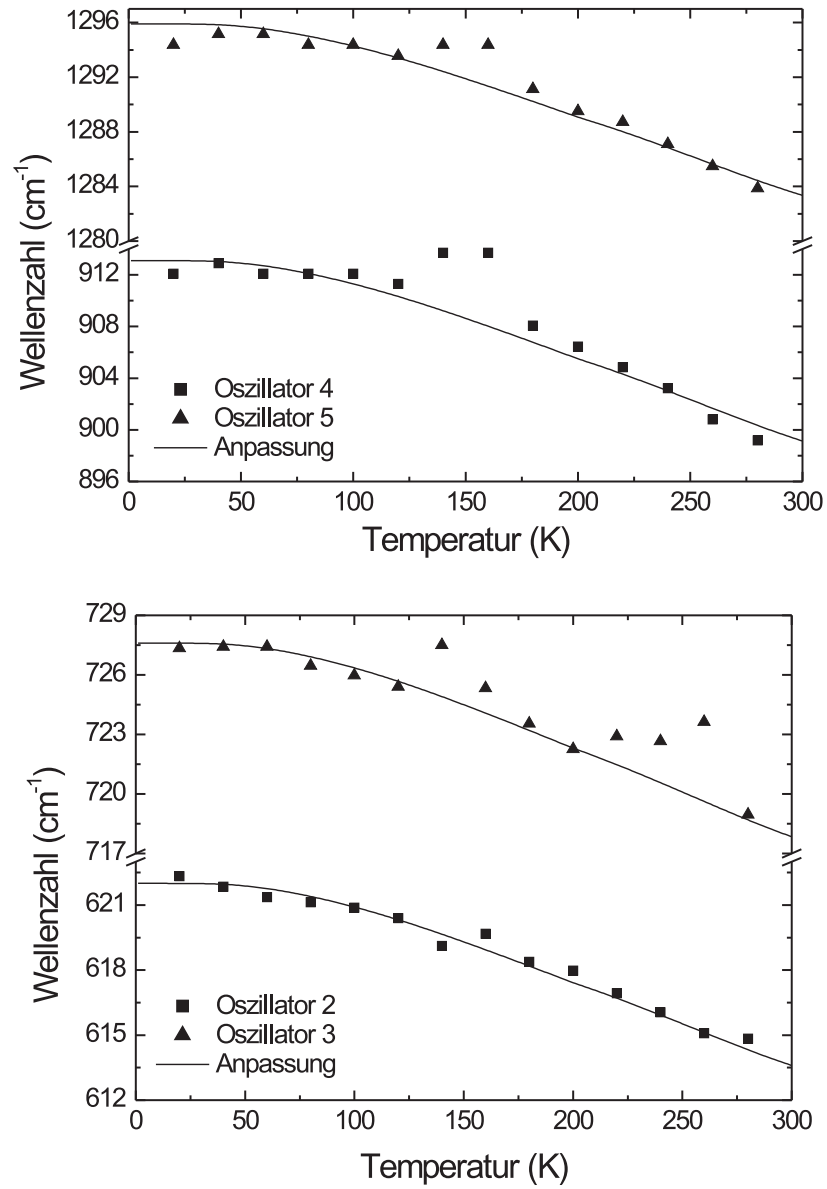


Abbildung 4.46: Temperaturabhängigkeit der Phononenübergänge. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen gemäß Gleichung 4.8.

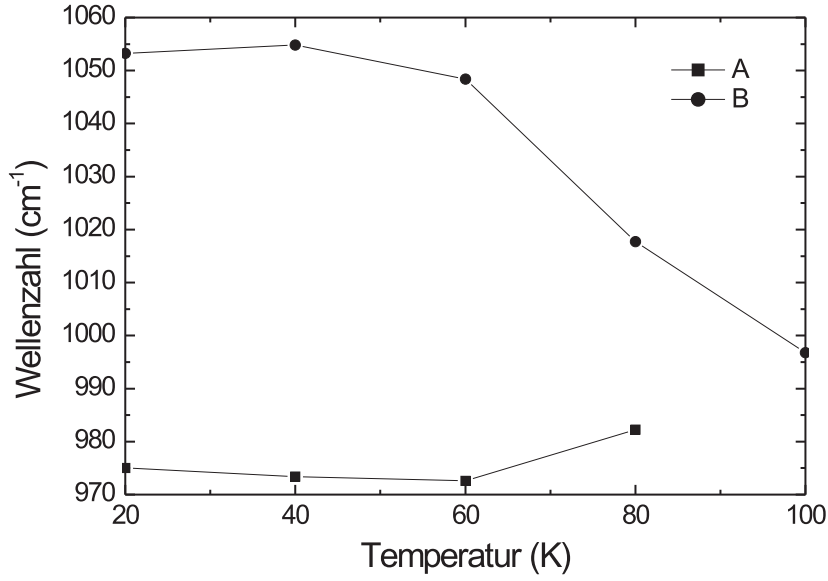


Abbildung 4.47: Temperaturabhängigkeit der Strukturen A und B. Die durchgezogenen Kurven dienen zur Vereinfachung der Darstellung.

ω_{0i} ist die harmonische Frequenz der i -ten Mode, γ_i der zur entsprechenden Mode gehörende Grüneisenparameter¹ ($\gamma_i = -d \ln \omega_i / d \ln V = (1/\omega_i \beta)(d\omega_i/dp)$), mit der Kompressibilität β , dem Volumen V und dem Druck p . Außerdem gilt: $x = \frac{h\omega_{0i}}{kT}$. γ_i ist eine dimensionslose Größe, und u.a. ein sehr wichtiger Eingabeparameter bei gitterdynamischen Modellrechnungen. A_{1i} ist die kubische anharmonische Konstante der Mode i . Sie beschreibt die Wechselwirkung, die beim Zerfall zweier Phononen in Mehr-Phononen-Prozessen auftritt. Auch hier gilt zu beachten, daß es sich bei $\text{YH}_{3-\delta}$ um ein hexagonales System handelt. Insofern ist sie hier als eine Mittelung zu verstehen. Insgesamt betrachtet beschreibt der erste Term von Gleichung 4.8 die thermische Ausdehnung des Kristalls und der zweite Mehr-Phononen-Prozesse in erster Näherung.

Bei dünnen Filmen hängt allerdings die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung, aufgrund der Haftung des Films auf dem Substrat, nicht unbedingt von der des Films, sondern von der des Substrats ab (*clamping*). Insbesondere wird der Film gestaucht (*compressive strain*) wenn α des Substrats ($\alpha_{\text{CaF}_2, T=293\text{K}} = 19,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [183] grösser als das des Films ($\alpha_{\text{Y}, T=293\text{K}} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [184] ist, d.h. das Substrat schrumpft stärker als der Film [178]. Auch wenn A. BORGSCHULTE *et al.* gezeigt haben [102], daß der Effekt des Clamping weniger groß ist, als zunächst von D. C. NAGENGAST *et al.* angenommen [106], so konnte er dennoch in RHEED-Messungen beobachtet werden [185]. Inwieweit das Hydrieren das α des Y verändert, ist allerdings unklar, da bisher keine Daten für YH_x veröffentlicht worden sind. Die Anpassung der Meßdaten erfolgte durch Gleichung 4.8, wobei für $\alpha(T)$ der thermische Ausdehnungskoeffizient des CaF_2 [183] verwendet wurde. In Abb. 4.46 sind sie für die entsprechenden Moden als Kurven eingezeichnet. Die zugehörigen Anpassparameter sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

¹Der zu einer Mode gehörende Grüneisenparameter ist temperaturunabhängig und zu unterscheiden von dem gesamten Grüneisenparameter. Dieser setzt sich aus dem Mittel der γ_i zusammen und ist temperaturabhängig, da die Mittelung der γ_i durch die Anteile der Wärmekapazität der einzelnen Moden gewichtet wird [180].

Nr.	CaF_2			Si		
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	γ_i	A_{1i}	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	γ_i	A_{1i}
2	622	0,80	0	618,5	0,80	0
3	726	0,78	-0,4	724,5	0,80	-0,4
4	913,5	0,90	-0,4	913,5	0,90	-0,4
5	1296,5	0,57	-0,6	1291	0,60	-0,6

Tabelle 4.12: Anpaßparameter für die temperaturabhängige Verschiebung der Phononenenergien auf unterschiedlichen Substraten.

Um die Gültigkeit der Substratwerte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verifizieren, wurde temperaturabhängig die Transmission eines $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films auf einem Si-Substrat gemessen. Einige dieser Spektren sind in Abb. 4.48 dargestellt. Aus den Transmissionsspektren sind wiederum die Übergangsenergien der Phononen bestimmen worden. Die Anpassung der Verschiebung der Übergangsenergien erfolgt analog dem Verfahren beim CaF_2 -Substrat. Das Resultat zeigt Abb. 4.49. Für die Anpassung wurden die in Tabelle 4.12 ermittelten Parameter benutzt und der thermische Ausdehnungskoeffizient des Si [183] anstelle des CaF_2 verwendet. Auch hier stimmten Meßdaten und Anpassung recht gut miteinander überein. Die Verschiebung der Wellenzahlen der einzelnen Phononen ist dabei auf dem Si deutlich kleiner, da $\alpha_{\text{Si}, T=293\text{K}} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ wesentlich geringer als bei CaF_2 ist.

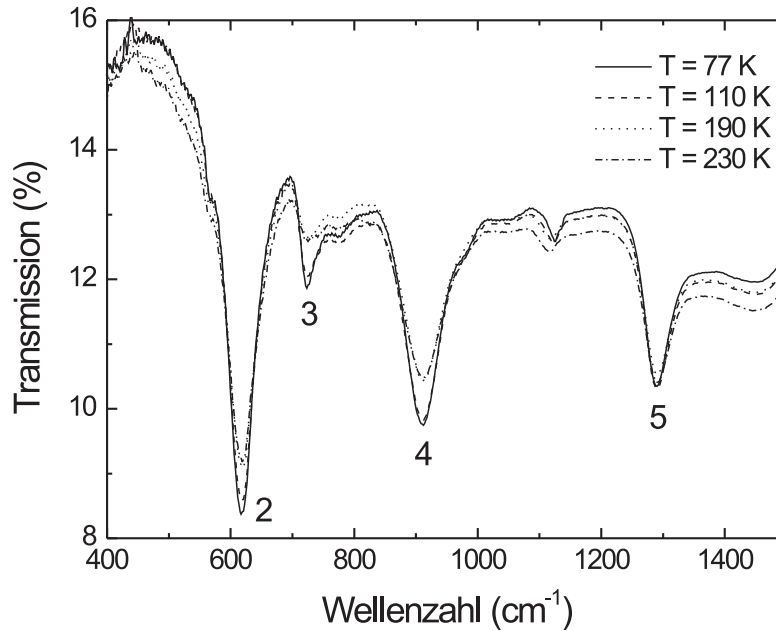


Abbildung 4.48: Transmissionsspektren eines 200 nm dicken $\text{YH}_{3-\delta}$ -Films, bedeckt mit 20 nm Pd auf einem Si-Substrat, bei verschiedenen Temperaturen. Die Zahlen geben die zugehörigen Oszillatoren an. Die nicht bezifferten Strukturen lassen sich dem Substrat zuordnen.

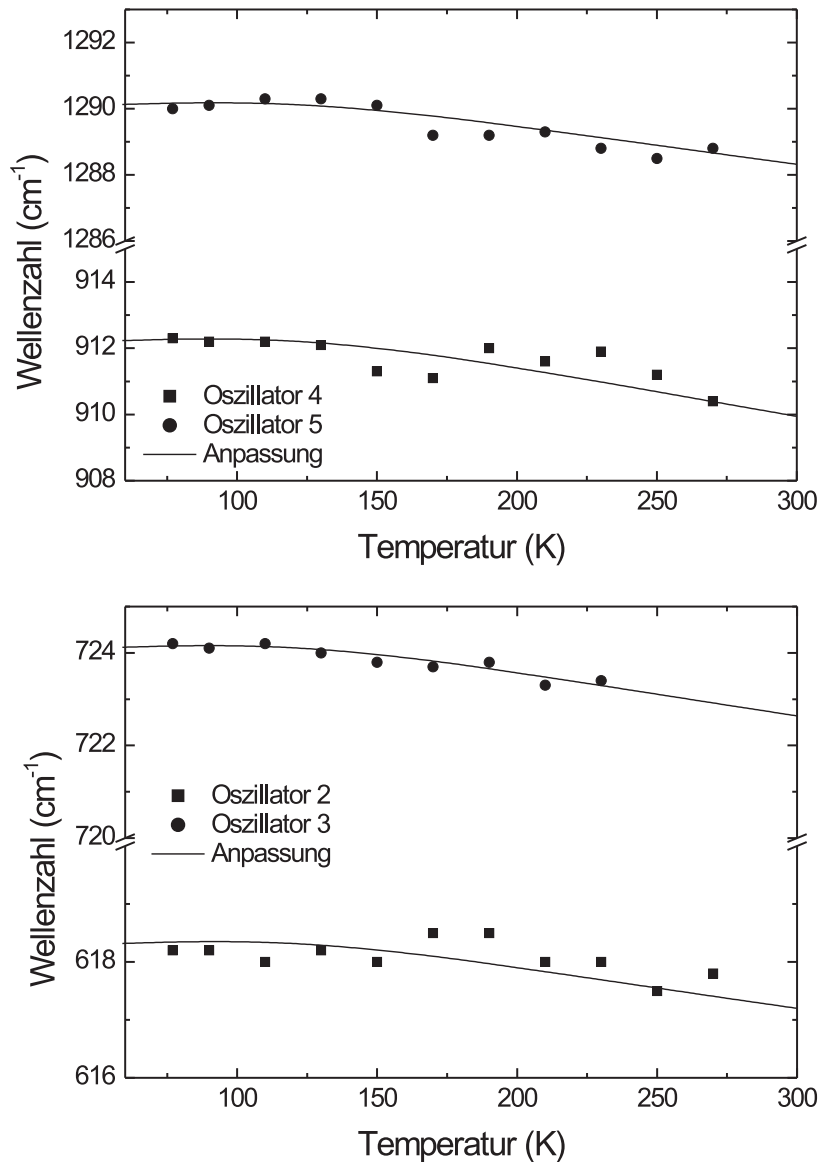


Abbildung 4.49: Temperaturabhängigkeit der Phononenübergänge bei einem Si-Substrat. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen gemäß Gleichung 4.8.

Vergleicht man die Werte in Tabelle 4.12 zwischen den beiden unterschiedlichen Substraten, so sind lediglich leichte Unterschiede in den Positionen der Wellenzahlen zu erkennen. Diese Werte liegen aber im Rahmen dessen, was auch ansonsten den üblichen Schwankungen bei verschiedenen Substraten entspricht. Die Werte der γ_i und A_{1i} stimmen sehr gut miteinander überein. Dies läßt darauf schließen, daß diese beiden Größen sich vom Substrat unabhängig verhalten. Allgemein liegen die Werte der γ_i zwischen 0,8 und 1,4 [179]. Dies ist im wesentlichen für drei Moden relativ gut erfüllt. Nur die Mode Nr. 5 besitzt einen etwas kleineren Wert. Bei starker Anharmonizität treten für A_{1i} normalerweise Werte zwischen -1 und -3,5 auf [179]. Der Vergleich mit Tabelle 4.12

zeigt, daß die anharmonischen Anteile in den einzelnen Moden eher als gering anzusehen sind. Es handelt sich also in erster Linie um Ein-Phonon-Prozesse, deren thermische Abhängigkeit durch das Substrat bestimmt werden. Die Abb. 4.50 zeigt das temperaturabhängige Verhalten der Oszillatorstärken und der Dämpfungen.

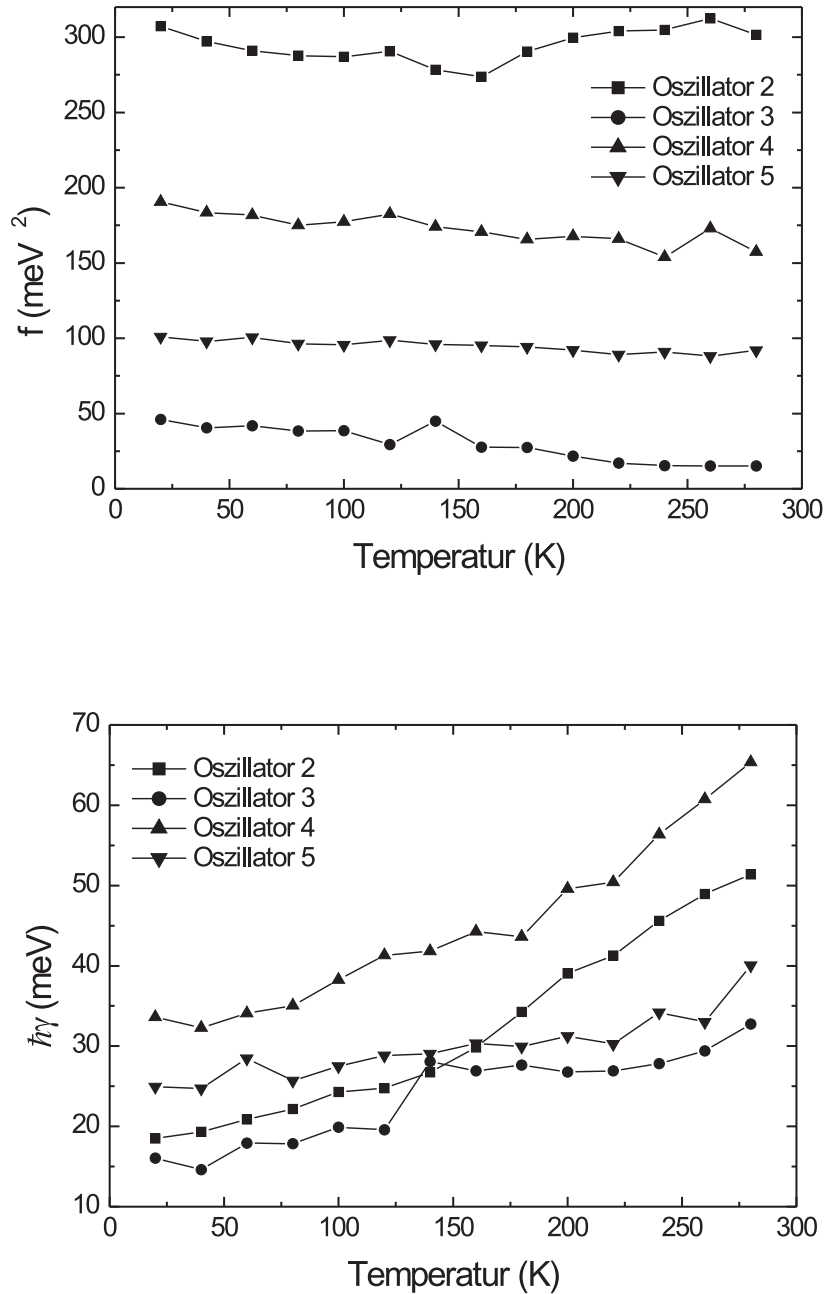


Abbildung 4.50: Temperaturabhängigkeit der Oszillatorstärke f und Dämpfung γ aus der Anpassung der Spektren.

Während die Oszillatorstärken relativ wenig Veränderung mit der Temperatur zeigen, ist bei der Dämpfung aller vier Moden bei steigender Temperatur ein Anstieg zu erkennen. Generell zeigen Phononen mit zunehmender Temperatur eine Zunahme der Dämpfung, da aufgrund wachsender Streuprozesse die Lebensdauer der Phononenanregungen sinkt. Dieser reinen Veränderung der Lebensdauer können aber noch andere Prozesse überlagert sein. Verspannungen und Unordnungen in der Kristallstruktur können zusätzliche Beiträge liefern. Für solche Effekte spräche die sehr große Dämpfung der einzelnen Moden auch bei tiefen Temperaturen wie $T = 4$ K. Dies setzt natürlich ebenfalls voraus, daß es sich bei den Strukturen nicht nur um eine Mittelung mehrerer dicht beieinander liegender Moden handelt, die sich spektroskopisch nicht trennen lassen. Ebenso können auch temperaturabhängige Anteile in der Linienbreite durch Ionen-Migration, in diesem Fall der H-Ionen, entstehen [179]. Eine eindeutige Zuordnung dieser Vielzahl an möglichen Effekten ist allerdings aus den IR-Spektren alleine nicht möglich.

Die temperatúraufgelösten IR-Messungen lassen keine Softmoden im Phononenspektrum erkennen. Die Frage der Ferroelektrizität bleibt anhand dieser Messungen weiterhin ungeklärt. Die IR-Spektroskopie liefert dabei allerdings nicht Auskunft über das vollständige Phononenspektrum, sondern bleibt auf die IR-aktiven Moden beschränkt. Weitere Erkenntnisse ergeben sich möglicherweise aus der Erweiterung des Spektrums um die Raman-aktiven Moden. Hierzu sind in weiterführenden Arbeiten temperatúraufgelöste Ramanmessungen nötig.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die optischen Eigenschaften dünner YH_x -Filme bei unterschiedlicher H-Konzentration ($0 \leq x \leq 3$) untersucht. Ein wesentliches Ziel der Arbeit besteht darin, das Verständnis um den Mechanismus des Metall-Isolator-Übergangs von der YH_2 - in die $\text{YH}_{3-\delta}$ -Phase zu erweitern. Ein entscheidender Diskussionspunkt innerhalb der verschiedenen Theorien war die Frage um die Stärke bzw. das Vorhandensein von Korrelationseffekten im System $\text{YH}_{3-\delta}$. Da der Einfluß der Korrelation sich auf das Phononenspektrum als auch auf niederenergetische elektronische Übergänge auswirken kann, liegt hier ein besonderes Augenmerk auf dem infraroten Spektralbereich, während sich bisher publizierte Untersuchungen in erster Linie auf den Bereich der Bandlücke um 2,7 eV konzentrieren. Aus diesem Grund ist ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer in Betrieb genommen und sein Aufbau auf die Messung von Reflexionsspektren erweitert worden. Der zusätzliche Aufbau eines Wasserstoff-Beladesystems für dieses Spektrometer sowie ein weiteres, welches den nahen ultravioletten bis nahen infraroten Spektralbereich abdeckt, ermöglicht es die Wasserstoff-Beladung der Filme auch *online* zu verfolgen.

Mit Hilfe der optischen Spektroskopie sind die dielektrischen Funktionen bzw. die optischen Leitfähigkeiten von YH_x -Filmen ermittelt worden. Die untersuchten YH_x -Filme stammen aus der Molekularstrahlepitaxie-Apparatur am Institut unter Verwendung zweier verschiedener Herstellungsprozesse. Zum einen sind Y-Filme mit einer Pd-Deckschicht versehen worden. Die Beladung dieser Filme (aus der Gasphase) mit H erfolgt erst nachträglich, also während des Experiments (*ex-situ*). Dies erlaubt Untersuchungen über den gesamten H-Konzentrationsbereich und ermöglicht insbesondere auch die Beobachtung der Dynamik des Schaltprozesses. Bei dem anderen Filmtyp werden YH_x -Schichten direkt auf das Substrat abgeschieden (*in-situ*). Es wird somit auf die in der Optik störende metallische Pd-Deckschicht verzichtet. Zusätzlich sind diese Filme zeitlich gesehen sehr stabil. Momentan ist ein Wachstum für $x \leq 2,1$ möglich, so daß der Metall-Isolator-Übergang sich mit diesem Filmtyp nicht vollständig verfolgen läßt.

Um den Metall-Isolator-Übergang von der YH_2 - zur $\text{YH}_{3-\delta}$ -Phase zu untersuchen, erfolgt die Beladung der *ex-situ* Y-Filme mit Wasserstoff unter einem Partialdruck bis zu 1 bar. Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Transmissions- und Reflexionsspektren vom Infrarot bis in den nahen UV-Bereich ermittelt und konnten für den Spektralbereich zwischen 1,5 und 4 eV publizierte Ellipsometriedaten bestätigen bzw. erweitern. Der Übergang von der YH_2 in die $\text{YH}_{3-\delta}$ -Phase zeigt im Infraroten eine deutliche Abnahme des Reflexionsvermögens und eine Zunahme der Transmission. Dabei werden Strukturen in den Spektren zwischen 600 und 1300 cm^{-1} sichtbar, die sich Phononen zuordnen lassen. Durch Austausch des Wasserstoffs mit dem Isotop Deuterium lassen sich diese Phononen Wasserstoff-Gitterschwingungen zuordnen. Der Vergleich

mit publizierten Theoriedaten zeigt, daß es sich dabei in erster Linie um Schwingungen mit Beteiligung der Tetraeder-Plätze handelt. Aus den Transmissionsmessungen konnte die dielektrische Funktion des $\text{YH}_{3-\delta}$ im Infraroten bestimmt werden. Zuvor war es für eine gezielte Bestimmung der Funktion allerdings notwendig, die dortigen Transmissionseigenschaften verschiedener Substrate zu untersuchen. Als geeignetes Material hat sich dazu Silizium erwiesen. Ebenso mussten die optischen Eigenschaften dünner Pd-Filme mit und ohne H-Einfluß bestimmt werden. Hier hat sich gezeigt, daß sich die Annahme eines einfachen Dünnschichtmodells beruhend auf Pd-Volumendaten für den IR-Bereich als ungenügend erweist und außerdem unter dem Einfluß von Wasserstoff eine Verringerung des Reflexionsvermögens stattfindet. Eine Anpassung der Spektren ist daher nur durch willkürliche Drude-Lorentz-Oszillatoren möglich, die keiner offensichtlichen physikalischen Abhängigkeit folgen. Diese Schwierigkeiten, die sich durch die Bestimmung der Pd-Eigenschaften ergeben, konnten durch die Herstellung spezieller Stufenproben umgangen werden. Dabei handelt es sich um zwei Y-Schichten verschiedener Dicke, die sich auf dem selben Substrat befinden und mit der selben Pd-Schicht abgedeckt werden. Durch Transmissionsmessungen beider YH_x -Schichten konnten die Einflüsse des Substrats und des Pd herausgerechnet werden. Die interessierende dielektrische Funktion ist mit der Kramers-Kronig-Transformation ermittelt worden.

Aus der Anpassung der H-Gitterschwingungen mit einem Drudeterm und mehreren Lorentzoszillatoren ist der Ladungstransfer in Form der Szigei-Ladung berechnet worden. Daraus ergibt sich ein Wert von $0,5 e$, der vom Y an jedes H-Atom abgegeben wird. Es ist somit der Beweis gegeben, daß es im $\text{YH}_{3-\delta}$ zur Bildung von H^- kommt. Die Existenz von H^- ist ein wesentlicher Bestandteil der Theorien des Metall-Isolator-Übergangs, die starke Korrelationseffekte voraussetzen. Insofern liefern die Infrarotmessungen ein ganz entscheidendes Indiz, das die Gültigkeit dieser Theorien stützt.

Zusätzlich ist auch die Temperaturabhängigkeit der Phononen untersucht worden. Die Strukturen in den Spektren zeigen dabei eine Energieverschiebung, die in erster Linie auf die Ausdehnung des Substrats mit der Temperatur zurückgeführt werden kann. Aus einer Anpassung werden Grüneisenparameter und Anharmonizitäten der IR-aktiven Phononen bestimmt. Letztere erweisen sich dabei als recht klein. Neben der Energieverschiebung kommt es auch zu einem Anstieg der Halbwertsbreite. Unterhalb von 150 K tauchen neue Strukturen im optischen Spektrum auf, die möglicherweise mit der Mobilität des H zusammenhängen.

Weitere wichtige Erkenntnisse bzgl. des Metall-Isolator-Übergangs haben sich bei der Untersuchung der $\beta\text{-YH}_{2+\delta}$ -Phase mit leichter H-Überschussbesetzung ($0 \leq \delta \leq 0,1$) auf den Oktaeder-Plätzen ergeben. Hier waren Messungen an *in-situ* Filmen möglich, wobei zur Bestimmung der optischen Leitfähigkeit im Infrarot Reflexionsspektren aufgenommen wurden, die durch ellipso-metrische Daten ergänzt worden sind. Zum Vergleich sind zusätzlich Y-Filme und $\alpha^*\text{-YH}_x$ -Filme, d.h. Filme mit kleiner H-Konzentrationen $x \leq 0,245$ sowie deren Kristallinitäts- und Oxidationseigenschaften untersucht worden. Sowohl bei den $\text{YH}_{2+\delta}$ - als auch den $\alpha^*\text{-YH}_x$ -Filmen zeigt sich eine Verschiebung der Plasmaenergie zu kleineren Werten gegenüber YH_2 - bzw. Y-Filmen. Ebenso treten unterhalb 5 eV z.T. deutliche, von der H-Konzentration abhängige Veränderungen in der optischen Leitfähigkeit auf. Insbesondere nahe der Fermienergie entstehen mit zunehmendem H-Anteil neue, wasserstoff-bestimmte Bänder. Speziell beim $\text{YH}_{2+\delta}$ tritt mit zunehmendem δ ein neuer H-bestimmter Übergang nahe der Fermienergie auf, der sich mit wachsender H-Konzentration zu höheren Energien verschiebt. Des weiteren zeigt er eine deutliche Temperaturabhängigkeit, wobei er unterhalb des Temperaturbereichs von 160 K bis 230 K aus den Spektren verschwindet. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit dieses Übergangs scheint mit dem temperaturabhängigen Auftreten von Anomalien im Widerstandsverhalten und einem

Wechsel der Kristallstruktur oberhalb von 150 K verknüpft zu sein. Letzterer konnte anhand von Ramanmessungen bestätigt werden, wobei sich die Annahme der in der Literatur vorgeschlagenen I4/mmm-Struktur unterstützen läßt. Verantwortlich für diesen Strukturwechsel werden wiederum H-Ordnungsprozesse gemacht. Da sich die Ordnungsprozesse unterhalb 150 K auflösen, scheint die Beweglichkeit des H im Gitter eine deutliche Rolle zu spielen. Auch in den Ramanspektren der α^* -YH_x-Filme können Ordnungsprozesse beobachtet werden. Diese sind dort allerdings nicht temperaturabhängig. Die Annahme, daß die temperaturabhängigen Widerstandsanomalien beim YH_{2+ δ} bereits einen Metall-Isolator-Übergang darstellen, läßt sich nicht bestätigen. Eine temperaturabhängige Verschiebung der Plasmaenergie in der optischen Leitfähigkeit ist nicht zu beobachten. Die auftretenden Effekte lassen sich lediglich als Indizien für die Vorstufe eines Metall-Isolator-Übergangs interpretieren, der ähnlich einem Mott-Hubbard-Modell, einer Theorie miteinander korrelierter Elektronen, folgt. Zukünftige Projekte, die die Herstellung und Untersuchung von *in-situ* YH_x-Filmen mit $2 \leq x \leq 3$ als Ziel haben, wären daher wünschenswert.

Zusammenfassend deuten die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eher auf die Annahme eines stark, als eines schwach oder gar nicht korrelierten Modells des Metall-Isolator-Übergangs beim YH_x hin. Ebenso ist deutlich geworden, daß die optische Spektroskopie, und hier speziell die Infrarotspektroskopie, eine sehr leistungsfähige Methode ist, die nicht nur bzgl. der Fragestellung des Metall-Isolator-Übergangs entscheidende Akzente setzen kann, sondern auch in Kombination mit der Ramanspektroskopie ein hervorragendes Mittel ist, um z.B. auf Kristallstrukturfragen einzugehen. So gesehen läßt sich YH_x als ein Modellsystem verstehen, das sich auch auf die Erforschung der Physik anderer Selten-Erd-Hydride bzw. Metall-Isolator-Übergänge übertragen läßt.

Anhang A

Das Gaußsystem

Das Gaußsystem beruht auf den Größen cm, g und s, daher wird es auch CGS-System genannt.

Definiert ist das CGS-System durch das Coulombsche Gesetz [78]:

$$\vec{F} = f^* \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{A.1})$$

mit den Ladungen Q_1 und Q_2 , dem Abstand \vec{r} zwischen den Ladungen und $f^* = 1$. Die Kraft F wird in der Einheit dyn und $r = |\vec{r}|$ in der Einheit cm dargestellt. Die Ladung Q hat somit die Einheit $1 \text{ esu} = \text{dyn}^{1/2} \text{cm} = \text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{s}^{-1}$. Die Umrechnung in das SI-System erfolgt mittels $f^* = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ mit $\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{m}^{-1}$.

Eine wichtige Umrechnung für diese Arbeit ist die des Realteils der optischen Leitfähigkeit. Diese ist gegeben durch:

$$\sigma_1(SI) = \frac{\sigma_1(CGS)}{8,988 \times 10^9}, \quad (\text{A.2})$$

da

$$[\sigma_1]_{CGS} = \left[\frac{\omega \epsilon_2}{4\pi} \right] = \text{s}^{-1} \quad (\text{A.3})$$

und

$$[\sigma_1]_{SI} = [\omega \epsilon_0 \epsilon_2] = (\Omega m)^{-1} \quad (\text{A.4})$$

sind. Weitere Umrechnungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Tabelle A.2 gibt noch einige verwendete Konstanten an.

SI	CGS
1 eV	$1,60219 \cdot 10^{-12}$ erg
1 N	10^5 dyn
10^6 dyn cm ⁻¹	1000 N/m

Tabelle A.1: Einige in dieser Arbeit verwendete Umrechnungen vom CGS- ins SI-System.

Größe	Symbol	Wert
Lichtgeschwindigkeit	c	$2,997925 \cdot 10^{10}$ cm s ⁻¹
Protonenladung	e	$4,80325 \cdot 10^{10}$ esu
Atommasseneinheit	amu	$1,66053 \cdot 10^{-24}$ g
Elektronenrestmasse	m	$9,10956 \cdot 10^{-28}$ g
Dielektrizitätskonstante	ϵ_0	1

Tabelle A.2: Wichtige in dieser Arbeit verwendete Konstanten im Gaußsystem.

Anhang B

Meßparameter

Das Messen im Infrarot über einen großen spektralen Bereich erfordert den Austausch der optischen Komponenten, da jede einzelne nur über einen bestimmten Teilbereich verwendet werden kann. Abb. B.1 zeigt diese unterschiedlichen Teilbereiche.

Die zur Messung gewählten Kombinationen der optischen Komponenten für den jeweiligen Spektralbereich sind in der Tabelle B.1 dargestellt.

Tabelle B.2 gibt die Apertur, Spiegelfrequenz und die elektronischen Parameter an. Die Apertur bezieht sich auf den Durchmesser der Blende in der Kammer der Strahlungsquellen. Bei schwacher Signalintensität wurde die Apertur auch größer gewählt, sofern ein Überstrahlen der Probe

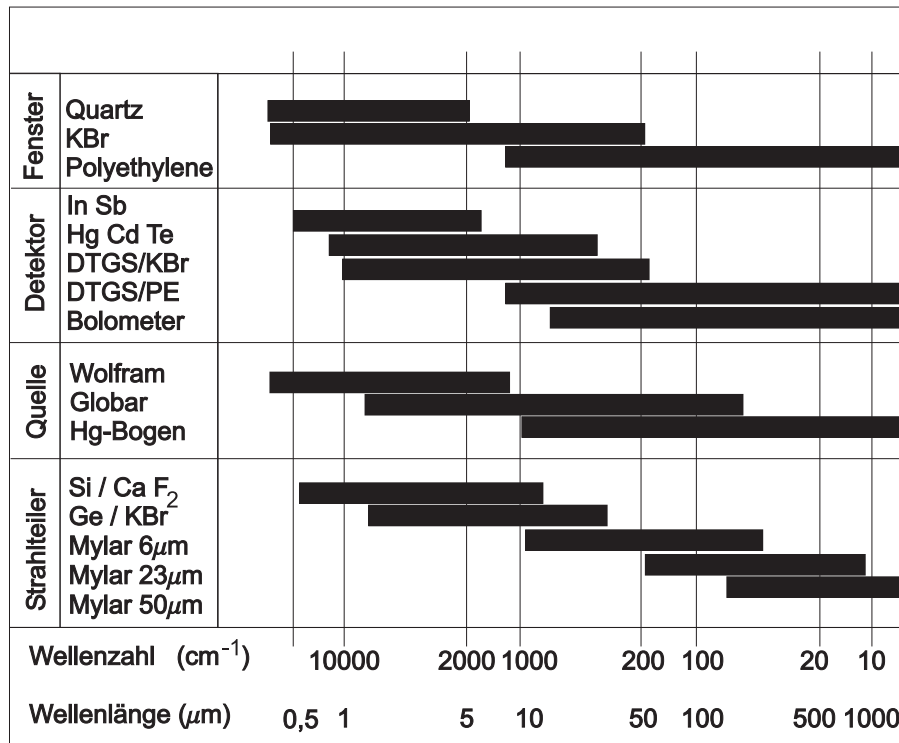


Abbildung B.1: Die verschiedenen optischen Komponenten des FT-IR-Spektrometers und ihr Einsatzbereich nach den Herstellerangaben.

Bereich [cm^{-1}]	Quelle	Strahlteiler	Filter	Detektor
1800 - 10000	Wolfram	Si/CaF ₂	-	InSb
560 - 7000	Globar	Ge/KBr	-	HgCdTe
400 - 5000	Globar	Ge/KBr	-	DTGS/KBr
420 - 680	Globar	Ge/KBr	-	Bolometer
60 - 460	Hg-Bogen	Mylar $6\mu/\text{Ge}$	Black Poly	Bolometer
10 - 500	Hg-Bogen	Mylar 23μ	Black Poly	Bolometer

Tabelle B.1: Kombination der optischen Komponenten für den entsprechenden Meßbereich.

vermieden wurde. Die Spiegelfrequenz bezieht sich auf die Bewegung des Interferometerspiegels. Sie ist in der Regel von der Detektionsgeschwindigkeit des Empfängers abhängig. Die folgenden Parameter werden für die Umrechnung des Interferogramms in das Spektrum vom Programm OPUS benutzt. Der Wert für den Tiefpaßfilter bestimmt die Meßbandbreite im Niederfrequenzbereich. Dies kann zur Reduktion der Datenmenge bei der Berechnung benutzt werden. Der eingestellte Wert wird unter Berücksichtigung der Spiegelfrequenz von OPUS in eine Wellenzahl umgerechnet. Als Phasenkorrektur wurde bei allen Messungen die Mertzmethode verwendet. Der unter Phase tabellierte Wert, gibt die Phasenauflösung an, die OPUS verwendet, um festzulegen, wie genau die Phasenkorrektur durchgeführt werden soll.

Bereich [cm^{-1}]	Apertur [mm]	Spiegelfrequenz [kHz]	Tiefpaßfilter [kHz]	Phase
1800 - 10000	1,25	21,022	17,68	30
560 - 7000	1,25	21,022	12,5	32
400 - 5000	5,0	10,51	12,5	32
420 - 680	2,5	42,044	-	50
60 - 460	2,5	42,044	1,1	50
10 - 500	2,5	6,25	1,1	32

Tabelle B.2: Apertur und Einstellungen im Programm OPUS.

Für die Apodisierungsfunktion hat sich die 3-Term Blackman-Harris-Methode bewährt. Das Anwenden z.B. einer Rechteckfunktion zur Verbesserung der Auflösung hat bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen keinen Vorteil gebracht. Beim Zerofilling wurde ein Wert von 2 benutzt. Er gibt den Faktor an, um den die Zahl der Stützstellen im Interferogramm erhöht werden soll.

Literaturverzeichnis

- [1] J. N. Daou, A. Lucasson, P. Vajda, J. P. Burger, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2983 (1984).
- [2] B. Stalinski, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III **V**, 997 (1957).
- [3] B. Stalinski, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III **V**, 1001 (1957).
- [4] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman, Nature (London) **380**, 231 (1996).
- [5] R. Griessen, Physik. Blätter **53**, 1207 (1997).
- [6] BINE Informationsdienst, *Schaltbare und regelbare Verglasungen*, Themeninfo **I**, 2002.
- [7] J. Götttsche, *Charakterisierung und Optimierung elektrochromer Wolframoxid-Filme für die Verwendung in Systemen zur passiven Solarenergienutzung*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [8] J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, N. J. Koeman, R. Günther, R. Griessen, Nature (London) **406**, 489 (2000).
- [9] R. Griessen, Europhys. News **32**, 41 (2001).
- [10] P. Vajda, J. N. Daou, Phys. Rev. Lett **66**, 3176 (1991).
- [11] T. J. Udovic, J. J. Rush, Q. Huang, I. S. Andreson, J. Alloys Comp. **253**, 241 (1997).
- [12] A. Remhof, G. Song, C. Sutter, D. Labergerie, M. Hübener, H. Zabel, J. Härtwig, Phys. Rev. B **62**, 2146 (2000).
- [13] J. Hayoz, S. Sarbach, Th. Pillo, E. Boschung, D. Naumovic, P. Aebi, L. Schlapbach, Phys. Rev. B **58**, R4270 (1998).
- [14] J. Kwo, M. Hong, S. Nakahara, Appl. Phys. Lett. **49**, 319 (1986).
- [15] A. R. Wildes, R. C. C. Ward, M. R. Wells, B. Hjörvasson, J. Alloys Comp. **242**, 49 (1996).
- [16] A. Remhof, G. Song, K. Theis-Bröhl, H. Zabel, Phys. Rev. B **56**, R2897 (1997).
- [17] J. Hayoz, *From Heteroepitaxial Metal on Metal Growth to Hydrogen Induced Metal-Insulator Transitions in Single-Crystalline Rare-Earth Hydride Films*, Dissertation, University Fribourg, Suisse, 1999.
- [18] A. Borgschulte, *Elektronenbeugungs- und Photoemissionsstudien an magnetischen und optischen Funktionsschichten*, Dissertation, TU Braunschweig, 2002.

- [19] A. K. Burnham, G. T. Jameson, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1713 (1987).
- [20] S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, J. H. Rector, N. J. Koeman, B. Dam, R. Griessen, J. Appl. Phys. **86**, 6107 (1999).
- [21] E. S. Kooij, A. T. M. van Gogh, R. Griessen, J. Electrochem. Soc. **146**, 2990 (1999).
- [22] J. Hayoz, J. Schoenes, L. Schlapbach, P. Aebi, J. Appl. Phys. **90**, 3925 (2001).
- [23] P. Vajda, *Hydrogen in Rare Earth Metals, Including RH_{2+x} Phases*, in Gschneidner and Eyring (Ed.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 20, Kap. 137, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [24] J. E. Bonnet, C. Juckum, A. Lucasson, J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 699 (1982).
- [25] G. Burns, A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, 1990.
- [26] W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, 1968.
- [27] B. J. Beaudry, F. H. Spedding, Met. Trans. B **6**, 419 (1975).
- [28] D. Khatamian, C. Stassis, B. J. Beaudry, Phys. Rev. B **23**, 624 (1981).
- [29] I. S. Anderson, J. J. Rush, T. Udovic, J. M. Rowe, Phys. Rev. Lett. **57**, 2822 (1986).
- [30] D. L. Anderson, R. G. Barnes, S. O. Nelson, D. T. Peterson, D. R. Torgeson, Phys. Lett. A **74**, 427 (1979).
- [31] B. J. Min, K. -M. Ho, Phys. Rev. B **40**, 7532 (1989).
- [32] Y. Wang, M. Y. Chou, Phys. Rev. B **49**, 13357 (1993).
- [33] E. S. Kooij, A. T. M. van Gogh, D. H. Nagengast, N. J. Koeman, R. Griessen, Phys. Rev. B **62**, 10088 (2000).
- [34] J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafsson, Y. S. Cho, J. Alloys Comp. **239**, 158 (1996).
- [35] N. L. Adolphi, J. J. Balbach, M. S. Conradi, J. T. Markert, R. M. Cotts, P. Vajda, Phys. Rev. B **53**, 15054 (1996).
- [36] D. J. Peterman, B. N. Harmon, J. Marchiando, J. H. Weaver, Phys. Rev. B **19**, 4867 (1979).
- [37] A. T. M. van Gogh, *Probing the Metal-Insulator Transition in Rare-Earth Based Switchable Mirrors*, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, 2001.
- [38] T. J. Udovic, Q. Huang, R. W. Erwin, B. Hjörvarsson, R. C. C. Ward, Phys. Rev. B **61**, 12701 (2000).
- [39] F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Herrmann, Acta Crystallogr. **9**, 559 (1956).
- [40] A. Pebler and W. E. Wallace, J. Phys. Chem. **66**, 148 (1962).

- [41] N. F. Miron, V. I. Shcherbak, V. N. Bykov, V. A. Levдик, Sov. Phys. Crystallog. **17**, 342 (1972).
- [42] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, J. Phys. Chem. Solids **57**, 423 (1996).
- [43] H. Kierey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, Phys. Rev. B **63**, 134109 (2001).
- [44] H. Kierey, *Ramaneffekt und Struktur von dünnen epitaktischen YH_x -Schichten*, Dissertation, Der Andere Verlag, 2001.
- [45] O. J. Zogal, W. Wolf, P. Herzig, A. H. Vuorimäki, E. E. Ylinen, P. Vajda, Phys. Rev. B **64**, 214110 (2001).
- [46] P. J. Kelly, J.P. Dekker, R. Stumpf, Phys. Rev. Lett. **78**, 1315 (1997).
- [47] P. van Gelderen, P. J. Kelly, G. Brooks, Phys. Rev. B **63**, 100301(R) (2001).
- [48] A. Remhof, G. Song, Ch. Sutter, A. Schreyer, R. Siebrecht, H. Zabel, F. Gütthoff, J. Windgasse, Phys. Rev. B **59**, 6689 (1999).
- [49] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, Phys. Rev. Lett. **79**, 2920 (1997).
- [50] M. W. McKergow, D. K. Ross, J. E. Bonnet, I. S. Anderson, O. Schaerpf, J. Phys. C **20**, 1909 (1987).
- [51] I. S. Anderson, N. F. Berk, J. J. Rush, T. J. Udovic, Phys. Rev. B **37**, 4358 (1988).
- [52] T. J. Udovic, J. J. Rush, I. S. Anderson, Phys. Rev. B **50**, 15739 (1994).
- [53] T. J. Udovic, J. J. Rush, I. S. Andreson, J. Alloys Comp. **231**, 138 (1995).
- [54] J. N. Daou, P. Vajda, Phys. Rev. B **45**, 10907 (1992).
- [55] S. N. Sun, Y. Wang, M. Y. Chou, Phys. Rev. B **49**, 6481 (1994).
- [56] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, Phys. Rev. B **61**, 6611 (2000).
- [57] S. J. van der Molen, *Hydrogen Migration in Switchable Mirrors*, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, 2002.
- [58] J. P. Dekker, J. van Ek, A. Lodder, J. N. Huiberts, J. Phys. Cond. Mat. **54**, 48055 (1993).
- [59] Y. Wang and M. Y. Chou, Phys. Rev. Lett. **71**, 1226 (1993).
- [60] Y. Wang and M. Y. Chou, Phys. Rev. B **51**, 7500 (1995).
- [61] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **78**, 1311 (1997).
- [62] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, T. M. Rice, Phys. Rev. B **59**, 5398 (1999).
- [63] R. Eder, H. F. Pen, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **56**, 10115 (1997).
- [64] T. Miyake, F. Aryasetiawan, H. Kino, K. Terakura, Phys. Rev. B **61**, 16491 (2000).
- [65] P. van Gelderen, P. A. Bobbert, P. J. Kelly, G. Brooks, Phys. Rev. Lett. **85**, 2989 (2000).

- [66] P. van Gelderen, P. A. Bobbert, P. J. Kelly, G. Brooks, R. Tolboom, Phys. Rev. B **66**, 075104 (2002)
- [67] J. A. Alford, M. Y. Chou, E. K. Chang, S. G. Louie, Phys. Rev. B **67**, 125110 (2003).
- [68] R. F. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, New York, 1955.
- [69] R. Ahuja, B. Johansson, J. M. Wills, O. Eriksson, Appl. Phys. Lett. **71**, 3498 (1997).
- [70] A. T. M. van Gogh, D. G. Nagengast, E. S. Kooij, N. J. Koeman, J. H. Rector, R. Griessen, C. F. J. Flipse, and R. J. J. G. A. M. Smeets, Phys. Rev. B **63**, 195105 (2001).
- [71] M. W. Lee, W. P. Shin, J. Appl. Phys. **86**, 6798 (1999).
- [72] D. A. McQuarrie, P. A. Rock, *General Chemistry*, Freeman, New York, 1984.
- [73] F. C. Zhang, T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [74] N. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, London, Taylor & Francis, London, 1990.
- [75] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition : Models and Methods*, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [76] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London and New York, 1972.
- [77] M. Born, *Optik*, 2. Nachdruck, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [78] J. Schoenes, *Festkörperoptik*, Manuskript zur Vorlesung, TU Braunschweig, 1994.
- [79] R. Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).
- [80] R. de L. Kronig, H. A. Kramers, Atti Congr. Intern. Fisici, Como **2**, 545 (1927).
- [81] R. E. Hummel, *Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, Springer Verlag, Berlin, 1971.
- [82] H. Kuzmany, *Solid State Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [83] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, New York, 1974.
- [84] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments II*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [85] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [86] L. van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
- [87] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1993.
- [88] R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. **59**, 673 (1959).
- [89] T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1298 (1961).
- [90] W. Cochran, R. A. Cowley, J. Phys. Chem. Solids **23**, 447 (1961).
- [91] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London, 1954.

- [92] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [93] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Optik*, Bd. 3, W. de Gruyter, Berlin, 1993.
- [94] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt, *Optik - Eine Einführung*, Prentice Hall, München, 1996
- [95] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, 1970.
- [96] E. Passaglia, R. R. Stromberg, J. Kruger (Hrsg.), *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, Natl. Bur. Std. Misc. Publ. 256, U. S. Govern't. Printing Office, Washington, 1964.
- [97] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- [98] J. Gronholz, W. Herres, *Understanding FT-IR Data Processing*, Instr. and Computers, Dr. Alfred Huethig Publishers, (1) 1984, (3) 1985.
- [99] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1989.
- [100] F. J. Harris, Proc. of the IEEE **66**, 51 (1978).
- [101] L. Mertz, Infrared Physics **7**, 17 (1967).
- [102] A. Borgschulte, S. Weber, J. Schoenes, Appl. Phys. Lett. **82**, 2898 (2003).
- [103] A. Jacob, A. Borgschulte, J. Schoenes, Thin Solid Films **414**, 39 (2002).
- [104] H. Schröter, *Optische Eigenschaften von YH_x zwischen 1 eV und 10 eV*, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2003.
- [105] J. Hayoz, Th. Pillo, M. Bovet, A. Züttel, St. Guthrie, G. Pastore, L. Schlapbach, P. Aebi, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2417 (2000).
- [106] D. C. Nagengast, J. Kerssemakers, A. T. M. van Gogh, B. Dam, R. Griessen, Appl. Phys. Lett. **75**, 1724 (1999)
- [107] A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob, J. Schoenes, J. Appl. Phys. **90**, 1147 (2001).
- [108] J. H. Weaver, D. W. Lynch, Phys. Rev. B **7**, 4737 (1973).
- [109] J. H. Weaver, C. G. Olson, Phys. Rev. B **15**, 590 (1977).
- [110] S. L. Altmann, C. J. Bradley, Proc. Phys. Soc. **92**, 764 (1967).
- [111] D. E. Eastman, Sol. Stat. Comm. **7**, 1697 (1966).
- [112] T. L. Loucks, Phys. Rev. **144**, 504 (1966).
- [113] Y. Wang, M. Y. Chou, Phys. Rev. B **44**, 10339 (1991).
- [114] N. I. Medvedeva, V. A. Gubanov, A. I. Likhtenshtein, A. F. Golota, M. Y. Khodos, F. I. Kosintsev, J. Struct. Chem. **25**, 649 (1984).

- [115] D. A. G. Bruggeman, *Annalen d. Physik* **24**, 636 (1935).
- [116] J. Bass, *Adv. Phys.* **21**, 483 (1972).
- [117] T. -Y. Lee, D. Gall, C. -S. Shin, N. Hellgren, I. Petrov, J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **94**, 921 (2003).
- [118] R. T. Demers, S. Kong, M. V. Klein, R. Du, C. P. Flynn, *Phys. Rev. B* **38**, 11523 (1988).
- [119] J. Schoenes, A. Borgschulte, A.-M. Carsteanu, H. Kierey, M. Rode, *J. Alloys Comp.* **356-357**, 211 (2003).
- [120] J. H. Weaver, D. T. Peterson, R. A. Butera, A. Fujimori, *Phys. Rev. B.* **32**, 3562 (1985).
- [121] J. H. Weaver, D. T. Peterson, R. L. Benbow, *Phys. Rev. B* **20**, 5301 (1979).
- [122] J. H. Weaver, R. Rosei, D. T. Peterson, *Phys. Rev. B* **19**, 4855 (1979).
- [123] M. Dornheim, A. Pundt, R. Kirchheim, S. J. van der Molen, E. S. Kooij, J. Kerssemakers, R. Griessen, H. Harms, U. Geyer, *J. Appl. Phys.* **93**, 8958 (2003).
- [124] S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, A. Katsui, *Phys. Rev. B* **32**, 6302 (1985).
- [125] P. Phariseau, W. M. Temmerman (Ed.), *The Electronic Structure of Complex Systems*, Plenum Press, New York, 1984.
- [126] J. Schoenes, *Atom- und Quantenphysik*, Manuskript zur Vorlesung Physik III, TU Braunschweig, 1996.
- [127] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [128] D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrett, J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **49**, 16207 (1994).
- [129] A.-M. Carsteanu, M. Rode, D. Zur, A. Borgschulte, H. Schröter, J. Schoenes, eingereicht bei *Phys. Rev. B*, (2003).
- [130] J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, R. Günther, B. Dam, R. Griessen, *Phys. Rev. B* **65**, 075417 (2002).
- [131] S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, J. H. Rector, N. J. Koeman, B. Dam, R. Griessen, *J. Appl. Phys.* **86**, 6107 (1999).
- [132] R. Kirchheim, *Diffusion of Hydrogen in Metals*, 4th TMR meeting, Texel, The Netherlands (1999).
- [133] A. Remhof, J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, R. Griessen, *Phys. Rev. B* **65**, 054110 (2002).
- [134] J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, R. Günther, B. Dam, R. Griessen, *Phys. Rev. B* **65**, 075417 (2002).
- [135] A. A. Maradudin, G. F. Nardelli (Ed.), *Elementary Excitations in Solids*, Plenum Press, New York, 1969.
- [136] G. Güntherodt, *Phys. cond. Matter* **18**, 37 (1974).

- [137] T. Tsutsumi, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 735 (1970).
- [138] G. A. Bolotin, M. M. Kirillova, L. V. Nomerovannaya, M. M. Noskov, Fiz. Metal. Metalloved **23**, 72 (1967).
- [139] J. H. Weaver, Phys. Rev. B **11**, 1416 (1975).
- [140] J. Lafait, F. Abelès, M. L. Theye, G. Vuze, J. Phys. F: Met. Phys. **8**, 1597 (1978).
- [141] P. B. Johnson, R. W. Christy, Phys. Rev. B **9**, 5056 (1973).
- [142] A. Y-C. Yu, W. E. Spicer, Phys. Rev. **169**, 497 (1968)
- [143] R. C. Vehse, E. T. Arakawa, Phys. Rev. B **1**, 517 (1969).
- [144] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, London (1991).
- [145] A. Schäfer, I. L. Shumay, M. Wiets, M. Weinelt, Th. Fauster, Phys. Rev. B **61**, 13159 (2000).
- [146] S. L. Hulbert, P. D. Johnson, M. Weinert, Phys. Rev. B **34**, 3670 (1986).
- [147] M. Heinrichsmeier, A. Fleszar, W. Hanke, A. G. Eguiluz, Phys. Rev. B **57**, 14974 (1998).
- [148] I. W. Boyd, J. I. B. Wilson, J. Appl. Phys. **62**, 3195 (1987).
- [149] D. W. Berreman, Phys. Rev. **130**, 2193 (1963).
- [150] M. W. Lee, C. Y. Kuo, H. C. Lin, H. C. Wang, J. Appl. Phys. **89**, 6135 (2001).
- [151] J. N. Huiberts, R. Griessen, R. J. Wijngaarden, M. Kremers, C. Van Haesendonck, Phys. Rev. Lett. **79**, 3724 (1997).
- [152] H. E. Flotow, D. W. Osborne, K. Otto, B. M. Abraham, J. Chem. Phys. **38**, 2620 (1962).
- [153] G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero, F. Trequattrini, I. S. Anderson, J. J. Rush, Phys. Rev. Lett. **67**, 2682 (1991).
- [154] A.-M Carsteanu, private Mitteilung.
- [155] S. J. van der Molen, M. S. Welling, R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **85**, 3882 (2000).
- [156] R. N. Sharma, A. C. Rastogi, J. Appl. Phys. **76**, 4215 (1994).
- [157] LayTexWin 3.01, Simulation and Analysis of Spectroscopic Measurements, LayTec GmbH Berlin, 1987-2000, <http://www.laytec.de/>
- [158] K. von Rottkay, M. Rubin, P. A. Duine, J. Appl. Phys. **85**, 408 (1998).
- [159] K. von Rottkay, M. Rubin, F. Michalak, R. Armitage, T. Richardson, J. Slack, P. A. Duine, Electroch. Acta **44**, 3093 (1999).
- [160] A. Pundt, M. Getzlaff, M. Bode, R. Kirchheim, R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **61**, 9964 (2000).
- [161] E. J. Grier, O. Kolosov, A. Petford-Long, R. C. C. Ward, M. R. Wells, B. Hjörvarsson, J. Phys. D **33**, 894 (2000).

- [162] A. T. M. van Gogh, E. S. Kooij, R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **83**, 4614 (1999).
- [163] J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley, Phys. Rev. **92**, 890 (1953).
- [164] V. G. Plekhanov, Phys. Solid State **35**, 454 (1993).
- [165] L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (London) **A114**, 191 (1927).
- [166] E. Burstein, *Phonons and Phonon Interactions*, edited by T. A. Bak, Benjamin, New York, 1964.
- [167] J. Osterwalder, Z. Phys. B **61**, 113 (1985).
- [168] B. Hjörvarsson, J. H. Guo, R. Ahuja, R. C. C. Ward, G. Andersson, O. Eriksson, M. R. Wells, C. Sätke, A. Agui, S. M. Butorin, J. Nordgren, J. Phys. Cond. Mat. **11**, L119 (1999).
- [169] A. A. Maradudin, S. H. Vosko, Rev. Mod. Phys. **40**, 1 (1968).
- [170] J. D. Gale, *General Utility Lattice Program*, Version 1.3, URL <http://www.ch.ic.ac.uk/gale/Research/gulp.html>.
- [171] G. Eckold, *UNISOFT- A Program Package for Lattice-Dynamical Calculations: User Manual*, Report JÜL **2639**, 1992.
- [172] J. Gale, private Mitteilung.
- [173] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **513**, 197 (1998).
- [174] A. S. Sonin, B. A. Strukow, *Einführung in die Ferroelektrizität*, Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [175] C. B. Sawyer, C. H. Tower, Phys. Rev. **35**, 269 (1929).
- [176] H. Diamant, K. Drenck, R. Pepinsky, Rev. Sci. Instr. **28**, 30 (1957).
- [177] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, T. Ito, Appl. Phys. Lett. **75**, 719 (1999).
- [178] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, Boston, 1992.
- [179] P. A. Morris, M. K. Crawford, B. Jones, J. Appl. Phys. **72**, 5371 (1992).
- [180] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Fort Worth, 1976.
- [181] J. Menéndez, M. Cardona, Phys. Rev. B **29**, 2051 (1984).
- [182] J. Jiménez, E. Martin, A. Torres, J. P. Landesman, Phys. Rev. B **58**, 10463 (1998).
- [183] Y. S. Touloukian, *Thermophysical Properties of Matter Vol. 13, Thermal Expansion, Non-metallic Solids*, IFI / Plenum, New York, 1977.
- [184] R. W. Meyerhoff, J. F. Smith, J. Appl. Phys. **33**, 219 (1962).
- [185] A. Borgschulte, private Mitteilung.

Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen

Publikationen in referierten Zeitschriften

1. A.-M. Carsteanu, M. Rode, D. Zur, A. Borgschulte, H. Schröter und J. Schoenes: *Short-Range Ordering in β -YH_{2+ δ} and YD_{2+ δ} Thin Films Studied By Raman Spectroscopy*, Phys. Rev. B **69**, in Druck (2004).
2. J. Schoenes, A. Borgschulte, A.-M. Carsteanu, H. Kierey und M. Rode: *Structure and Bonding in YH_x As Derived From Elastic and Inelastic Light Scattering*, J. Alloys Comp. **356-357**, 211 (2003).
3. M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob, C. Stellmach, U. Barkow und J. Schoenes: *Evidence for Ionic Bonding in YH_{3- δ}* , Phys. Rev. Lett. **87**, 235501 (2001).
4. H. Kierey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Raman Effect and Structure of YH₃ and YD₃ Thin Epitaxial Films*, Phys. Rev. B **63**, 134109 (2001).
5. A. Borgschulte, M. Rode, A. Jacob und J. Schoenes: *Alloy formation of Y with Pd investigated by photoemission and electron diffraction experiments*, J. Appl. Phys **90**, 1147 (2001).

Tagungs- und Konferenzbeiträge

1. A.-M. Carsteanu, M. Rode, D. Zur, A. Borgschulte, H. Schröter und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on β -YH_{2+ δ} and β -YD_{2+ δ} Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **39**, 306 (2004).
2. S. Weber, M. Rode und J. Schoenes: *Optische Eigenschaften von EuH_x-Filmen*, Verhandl. der DPG (VI) **39**, 319 (2004).
3. M. Rode, A.-M. Carsteanu, D. Zur und J. Schoenes: *Temperaturabhängigkeit der infrarot- und Raman-aktiven Phononen im System YH_{3- δ}* , Verhandl. der DPG (VI) **39**, 319 (2004).
4. M. Rode, A.-M. Carsteanu, M. Marutzky, H. Schröter, A. Borgschulte, S. Weber, U. Barkow und J. Schoenes: *Wasserstoffordnung im System YH_x ($0 \leq x \leq 2,1$)*, Verhandl. der DPG (VI) **38**, 386 (2003).
5. M. Rode: *Optical Properties of Nanostructured Media*, 9th TMR Workshop on „Switchable Metal-Hydride Films“, Mallorca, Spain (2002).
6. C. Stellmach, M. Rode, M. Broschwitz, U. Barkow, J. Schoenes, O. Vogt und K. Mattenberger:

Optische Untersuchungen an $U_xLa_{1-x}S$ -Systemen von 10 meV bis 4 eV, Verhandl. der DPG (VI) **37**, 286 (2002).

7. A.-M. Carsteanu, H. Kierey, M. Rode, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on YH_x Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **37**, 288 (2002).

8. M. Rode, C. Stellmach, H. Kierey, A. Borgschulte, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Optical Phonons of YH_3 and YD_3* , 7th TMR Workshop on „Switchable Metal-Hydride Films“, Braunschweig / Westerborg (2001).

9. M. Rode, H. Kierey, A. Borgschulte, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Optische Phononen in den Systemen YH_3 und YD_3* , Verhandl. der DPG (VI) **36**, 319 (2001).

10. A.-M. Carsteanu, H. Kierey, M. Rode, A. Borgschulte, A. Jacob und J. Schoenes: *Raman Spectroscopy on Switchable Yttrium Hydride Thin Films*, Verhandl. der DPG (VI) **36**, 307 (2001).

11. M. Rode, H. Kierey, A. Jacob, U. Barkow und J. Schoenes: *Phononen im YH_x -System*, Verhandl. der DPG (VI) **35**, 446 (2000).

12. A. Borgschulte, D. Menzel, M. Broschwitz, M. Rode, U. Barkow und J. Schoenes: *ARUPS study of Mn-Bi surface alloys*, Verhandl. der DPG (VI) **35**, 630 (2000).

13. H. Kierey, M. Rode, A. Jacob, A. Borgschulte und J. Schoenes: *Crystal structure of thin YH_x and YD_x films investigated by Raman spectroscopy*, 6th TMR Workshop on „Switchable Metal-Hydride Films“, Ellecom, The Netherlands (2000).

14. A. Borgschulte, D. Menzel, M. Broschwitz, M. Rode, U. Barkow und J. Schoenes: *ARUPS study of Mn-Bi surface alloys*, BESSY-Jahresbericht, Berlin (1999).

15. M. Rode, J. Schoenes, P. Bönsch und A. Schlachetzki: *Magnetophotolumineszenz- und magnetooptische Kerr-Elliptizitäts-Untersuchungen an $In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP$ -Multiquantumwells*, Wiss. Ber. HMFA Braunschweig **15**, 21 (1997/98).

16. M. Rode, O. Jaschinski, J. Schoenes, P. Bönsch und A. Schlachetzki: *Magnetooptische Untersuchungen an Exzitonen in $InGaAs/InP$ -MQWs*, Verhandl. der DPG (VI) **33**, 728 (1998).

17. M. Vergöhl, M. Rode, O. Jaschinski, J. Schoenes, P. Bönsch und A. Schlachetzki: *Magnetooptischer Kerr-Effekt und Magnetophotolumineszenz von $InGaAs/InP$ -Multiquantum-Wells bei Raumtemperatur*, Verhandl. der DPG (VI) **32**, 774 (1997).

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Halbleiterphysik und Optik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Joachim Schoenes. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung dieses interessanten und aktuellen Themas, die sehr guten Arbeitsbedingungen und die stete Diskussionsbereitschaft. Dabei ist auch sein Einsatz, diesem Forschungsprojekt einen internationalen Rahmen zu geben, hervorzuheben.

Herrn Prof. Dr. Andreas Hangleiter danke ich herzlich für sein wohlwollendes Interesse sowie die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ein besonderes Dankeschön geht an Herrn Dr. Andreas Borgschulte. Er war nicht nur für einen Großteil der exzellenten Proben verantwortlich, sondern stand auch jederzeit zur fachlichen Diskussion zur Verfügung. Ebenso sei an dieser Stelle Herrn Dr. Martin Broschwitz gedankt, der stets bereit war in die Tiefen der Festkörpertoptik miteinzutauchen. Ebenfalls geht mein Dank an Herrn Dr. Ulrich Barkow der sich mit mir gemeinsam durch alle technischen Höhen und Tiefen der Fourier-Spektroskopie gekämpft hat, aber auch bei anderen technischen Dingen stets einen guten Rat parat hatte und es an moralischer Unterstützung nie hat fehlen lassen.

Desweiteren danke ich der restlichen „MBE-Truppe“, als da wären Herr Dr. Alain Jacob, der sich gerade an den ersten YH_x -Filmen verdient gemacht und außerdem etwas französischen Geist am Institut versprüht hat, sowie Herr Helge Schröter, Herr Damian Zur und Herr Stefan Weber, die sich für die guten Proben in der Endphase dieser Arbeit auszeichnen. Herrn Helge Schröter sei zusammen mit Herrn Dr. Andreas Borgschulte und Herrn Michael Marutzky auch für die Ellipsometrie-Messungen am BESSY II gedankt. Speziell danke ich auch Herrn Stefan Weber für seine Mitarbeit bei der Infrarot-Spektroskopie. Ebenso sei auch Herr Christian Stellmach erwähnt, der sich unermüdlich bei der Problemlösung der Reflexionsmessung im Infrarot gezeigt hat.

Für die Durchführung der Ramanexperimente danke ich nochmal ganz besonders Frau Ana-Maria Carsteanu. Auch Herr Dr. Holger Kiersey sei an dieser Stelle nicht vergessen, hat er doch neben seinen Ramanmessungen immer bei der Lösung technischer und optischer Probleme weiterhelfen können.

Frau Anna Otop danke ich für die temperaturlaufgelösten Widerstandsmessungen und die unkomplizierte institutsübergreifende Zusammenarbeit, ebenso Herrn Dr. Heiko Bremers für die Röntgenbeugungsexperimente.

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an den PTA Herrn Thilo Lampe für die Lösung kleinerer technischer Probleme, die gute Präparation der Proben sowie die „gute Nachbarschaft“. Auch den Auszubildenden Nadine Kristen und Sebastian Jung sei hier gedankt.

Der Werkstatt, namentlich Herrn Jürgen Manthey, Herrn Lutz Nowacki, Herrn Andreas Dudler

und Herrn Lutz Nagatz danke ich für die schnelle und effiziente Bearbeitung aller technischen und mechanischen Problemfälle.

Desweiteren danke ich den Mitarbeitern der Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig Herrn Horst Simontowski, Herrn Robert Hofmann und Herrn Arno Ellermann für die problemlose Ausleihe verschiedenster Gerätschaften.

Frau Katharina Schnettler gebührt ein besonderes Dankeschön für die unkomplizierte und kompetente Hilfe bei bürokratischen und organisatorischen Dingen.

Last but not least geht noch ein herzliches Danke an Herrn Dr. Dieter Kolberg für die große Hilfe bei der Suche nach dem Fehlerteufel in dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Martin Rode
geboren am: 13.04.1972
in: Braunschweig
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1978-1982 Besuch der Grundschule in Braunschweig
1982-1984 Besuch der Orientierungsstufe in Braunschweig
1984-1991 Besuch des Gymnasiums Ricarda-Huch in Braunschweig
06/1991 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst:

1991-1992 Wehrdienst in Clausthal-Zellerfeld und Ehra-Lessien

Hochschulbildung:

10/1992 Beginn des Studiums der Physik an der Technischen
Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
10/94 Vordiplom
1996-1998 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema
*Magneto-Photolumineszenz und magnetooptische Kerr-Effekt-Unter-
suchungen am System $In_xGa_{1-x}As/InP$* am Institut für Halbleiterphysik
und Optik der TU Braunschweig bei Prof. Dr. J. Schoenes
8/1998 Abschluß des Studiums mit Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Physiker

Beruf:

11/1998 Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des Graduierten-
Kollegs "Metrologie in Physik und Technik" am Institut für Halbleiter-
physik und Optik der TU Braunschweig bei Prof. Dr. J. Schoenes
6/1999-5/2004 Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleiter-
physik und Optik der TU Braunschweig bei Prof. Dr. J. Schoenes